

Citation 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-502290

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)3月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 110/02	M J F	9053-4 J	
A 6 1 F 2/30		9361-4 C	
A 6 1 L 27/00		F 7252-4 C	
C 0 8 J 7/00	C E S	7310-4 F	
	3 0 1	7310-4 F	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)			

(21) 出願番号 特願平5-510167
(86) (22) 出願日 平成4年(1992)11月25日
(85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)5月27日
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 2 / 1 0 0 0 5
(87) 国際公開番号 W O 9 3 / 1 0 9 5 3
(87) 国際公開日 平成5年(1993)6月10日
(31) 優先権主張番号 8 0 0 , 8 6 8
(32) 優先日 1991年11月27日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(81) 指定国 E P (A T , B E , C H , D E ,
D K , E S , F R , G B , G R , I E , I T , L U , M
C , N L , P T , S E) , B R , C A , J P , R U , U
A

(71) 出願人 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州19898ウイル
ミントン・マーケットストリート1007
(72) 発明者 ハワード, エドワード・ジョージ, ジュニ
ア
アメリカ合衆国デラウェア州19707ホットケ
シン・オールドバブリックロード844
(72) 発明者 チャンピオン, アラン・アール
アメリカ合衆国デラウェア州19809ウイル
ミントン・リバーロード506
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54) 【発明の名称】 超高分子量のリニアポリエチレン、製品および製造方法

(57) 【要約】

一般的にはこの材料を支持表面として用いることを有効にしている、特に、人工股関節カップ、並びにヒトの体に含まれている他の関節を置き換えるための他の人工形状物として用いることを有効にしている、ユニークに組み合わせられた特性を示す、成形品の形態の新規な超高分子量のリニアポリエチレン (U H M W L P E)。この物品を製造する新規な方法もまた開示する。

請求の範囲

1. 少なくとも400,000の分子量を有しており、144℃以上の結晶融点を有しており、再溶解させた時の上記融点の低下が11℃以上であり、少なくとも約0.28の赤外結晶度を示し、そして二頂分布の分子鎖折り畳み面間隔を模倣している結晶形態を有しており、ここで、上記の1つのグループは、2000から8,000オングストロームであり、そしてもう1つのグループは50から500オングストロームである、超高分子量のリニアポリエチレン。

2. 変曲げモジュラスが250-500kpsiであり、降伏引張り応力が3.5-4.5kpsiであり、破壊引張り応力が4-9kpsiであり、引張りモジュラスが250-700kpsiであり、破壊伸びが200-500%であり、ノッチドアイゾット衝撃抵抗力がノッチ1インチ当たり12-25フィートポンドであり、そして23℃の温度および50%の相対湿度で24時間後の1kpsi圧縮力における変形が1.4%未満である、請求の範囲1のポリエチレン。

3. 破断引張りモジュラスが250-600kpsiであり、ノッチドアイゾット衝撃抵抗力がノッチ1インチ当たり12-20フィートポンドであり、そして赤外結晶度指数が少なくとも0.5である、請求の範囲2のポリエチレン。

4. 請求の範囲2のポリエチレンから本質的に成る物品。

5. その寸法が少なくとも1インチ×少なくとも1インチである請求の範囲4の物品。

6. その最小寸法が少なくとも0.2インチである請求の範囲4の物品。

請求の範囲7の方法。

15. 段階(c)における冷却速度が1時間当たり10℃以下である請求の範囲14の方法。

16. 変曲げモジュラスが250-650kpsiであり、降伏引張り応力が3.5-5.4kpsiであり、破壊引張り応力が4-6kpsiであり、引張りモジュラスが250-700kpsiであり、破壊伸びが200-600%であり、ノッチドアイゾット衝撃抵抗力がノッチ1インチ当たり12-25フィートポンドであり、そして23℃の温度および50%の相対湿度で24時間後の1kpsi圧縮力における変形が1%未満である、請求の範囲1のポリエチレン。

17. 破断引張りモジュラスが250-650kpsiであり、そして赤外結晶度が少なくとも0.5である、請求の範囲15のポリエチレン。

18. 請求の範囲16のポリエチレンから本質的に成る物品。

19. その寸法が少なくとも1インチ×少なくとも1インチである請求の範囲18の物品。

20. その最小寸法が少なくとも0.2インチである請求の範囲18の物品。

21. 下記の段階:

(a) 分子量が少なくとも400,000の超高分子量リニアポリエチレンの物品を生じさせ、

(b) 上記物品に、不活性雰囲気中、280-355℃の温度の予熱処理を少なくとも0.5時間受けさせ、

(c) 上記物品を流体に、少なくとも280MPaの圧力下190-300℃の温度で少なくとも0.5時間服従させ、

品。

7. 下記の段階:

(a) 分子量が少なくとも400,000の超高分子量リニアポリエチレンの物品を生じさせ、

(b) 上記物品を流体に、少なくとも200MPaの圧力下190-300℃の温度で少なくとも0.5時間服従させ、

(c) この圧力を少なくとも200MPaに維持しながら、この成形品内に温度勾配が生じるのを本質的に避けるような温度低下速度で、この温度を約160℃-170℃以下にまで降下させ、そして

(d) 上記物品が再溶解するのを防止するような様式で約130℃以下の温度まで冷却しそしてその圧力を約100kPaにまで下げる、

から本質的に成る、請求の範囲2のポリエチレンを製造する方法。

8. 段階(a)を段階(d)の後に実施する請求の範囲7の方法。

9. 上記流体が水である請求の範囲7の方法。

10. 段階(b)における上記圧力が少なくとも300MPaである請求の範囲7の方法。

11. 段階(b)における上記温度が200-260℃である請求の範囲7の方法。

12. 段階(d)における該温度と圧力を少なくとも1時間維持する請求の範囲7の方法。

13. 該物品の表面を段階(d)後剥り落とす請求の範囲7の方法。

14. 段階(c)における冷却速度が1時間当たり35℃以下である

(d) この圧力を少なくとも280MPaに維持しながら、この成形品内に温度勾配が生じるのを本質的に避けるような温度低下速度で、この温度を約160℃-170℃以下にまで降下させ、そして

(e) 上記物品が再溶解するのを防止するような様式で約130℃以下の温度まで冷却しそしてその圧力を約100kPaにまで下げる、

から本質的に成る、請求の範囲16のポリエチレンを製造する方法。

22. 段階(a)を段階(e)の後に実施する請求の範囲21の方法。

23. 上記流体が水である請求の範囲21の方法。

24. 段階(b)における上記熱処理を少なくとも320℃の温度で少なくとも3時間維持する請求の範囲21の方法。

25. 段階(c)における上記圧力が少なくとも300MPaである請求の範囲21の方法。

26. 段階(c)における上記温度が200-300℃である請求の範囲21の方法。

27. 段階(e)における該温度と圧力を少なくとも1時間維持する請求の範囲21の方法。

28. 該物品の表面を段階(e)後剥り落とす請求の範囲21の方法。

29. 段階(d)における冷却速度が1時間当たり35℃以下である請求の範囲21の方法。

30. 段階(d)における冷却速度が1時間当たり10℃以下である請求の範囲29の方法。

31. 少なくとも400,000の分子量を有しており、そして変曲

曲げモジュラスが150-300 kpsiであり、降伏引張り応力が3.5-4.3 kpsiであり、破壊引張り応力が4-6 kpsiであり、引張りモジュラスが150-300 kpsiであり、ノッチドアイソット衝撃抵抗力がノッチ1インチ当たり15-25フィートポンドであり、破壊伸びが200-1400%であり、23℃の湿度および50%の相対湿度で24時間後の1 kpsi圧縮力における変形が2%未満であり、そして赤外結晶度指数が少なくとも0.35である、改良された折り畳み性の超高分子重リニアポリエチレン。

32. 少なくとも1,000,000の分子量を有する請求の範囲31のポリエチレン。

33. 請求の範囲31のポリエチレンから本質的に成る物品。

34. その寸法が少なくとも1インチx少なくとも1インチである請求の範囲33の物品。

35. その最小寸法が少なくとも0.2インチである請求の範囲33の物品。

36. 下記の段階:

(a) 分子量が少なくとも400,000の超高分子重リニアポリエチレンの物品を生じさせ、

(b) 上記物品に、不活性雰囲気中、280-355℃の温度を少なくとも0.5時間受けさせ、

(c) この物品を約130℃以下の温度にまで急速でない様式で冷却する、

から本質的に成る、請求の範囲31のポリエチレンを製造する方法。

37. 段階(a)を段階(c)の後に実施する請求の範囲36の方法。

明 細 書

超高分子重のリニアポリエチレン、製品および製造方法

関連出願に対する交差参照

本出願は、1988年12月2日付けで出願した米国特許番号07/278,913の部分継続である1988年12月2日付けで出願した米国特許番号07/288,577の部分継続である1989年10月24日付けで出願した米国特許番号07/426,916の部分継続である。

発明の背景

1. 発明の分野

本発明は、新規な超高分子重のリニアポリエチレン(UHMWLE)に関するものである。この新規なUHMWLEは、成形品の形態で、種々の態様において一般的にはこの材料を支持表面として用いることを有効にしている。特に、人工股関節カップ、並びにヒトの体に含まれている他の関節を置き換えるための他の人工形状物として用いることを有効にしている、ユニークに組み合わせられた特性を示す。

2. 従来技術の説明

米国特許第3,944,536号(1976年3月)の中でLupton他は、340,000から500,000 psiの弾性モジュラス、140から600フィートポンド/平方インチの引張り衝撃強度、0.95から0.98 g/ccの25℃密度、142から148℃の結晶融点(示差熱分析から測定)を有すると共に、50から2000オングストローム単位(Å)の折り畳み面間隔が存在しない約10,000

38. 段階(b)における上記温度が320-350℃である請求の範囲36の方法。

39. 段階(b)における該温度を少なくとも1時間維持する請求の範囲36の方法。

0 Åの結晶面間隔が存在していることによって特徴づけられる、ユニークな結晶形態を有する加工形態のUHMWLEを記述している。このUHMWLEを生じさせる方法の重要な特徴は、かける圧力を最初の1から1000気圧レベルから2番目のレベルである2000から7000気圧に急速に上昇させることによって150℃以上でその溶融したポリマーの結晶化を誘発した後、このポリエチレンを固相に維持するに十分な圧力を維持しながら、その温度がこのポリエチレンが大気圧下で示す結晶融点以下になるまで急速冷却することを伴っていると開示されている。

「Kunststoffe German Plastics 77」(1987)の617-622頁に書かれている表題が「代替関節用超高分子重ポリエチレン」である論評の中でEyrer他は、UHMWLE製の関節代替物の使用壽命には限界があると指摘している。体外移植した250個以上の股関節カップおよび脛骨プラトーに対する損傷を分析した結果、特性プロファイルが変化していることが確認されており、彼らはこれを、酸化的連鎖分解の結果として生じる後結晶化によるものであると説明した。彼らは、結晶度を増大させる目的で、圧力をより高くすると共に湿度をより高くしてポリエチレンの加工を最適にすることを提案した。このEyrer他の製品は、37℃で24時間1000 psi (6.9 N/mm²)で圧縮した時5%以上の変形(creep)を示す。

医学分野における、最近数年間の中で最も注目すべき進展の1つは、人工関節、特に荷重支持股関節が開発されたことである。身体障害者および時にはベッドに横たわっている老人が再び歩くことができるように

なる。この開発に対する鍵はUHMWPEである、と言うのは、これは必要とされる衝撃強度を有しているばかりでなく不利な血液反応を開始させないからである。しかしながら現在のところ、これらの人工関節は、年をとった活動量が少ない人々に限定されている、と言うのは、このポリマーは、より若いより活動的な人がリクレーションまたは雇用期間中に生じ得る圧力下で変形する傾向を示すからである。この変形は、プラスチック製の凹側関節面と大腿に取り付けられている磨かれた金属球との間に必要とされている密な許容度が損失することの原因となる。このような寸法変化により、歩行のための力分配が乱され、これが今度は、一層の変形と摩耗が生じるのを速める。最終的に、痛みが増すことで外傷を伴う修復手術が必要となる。本発明の1つの目的は、変形抵抗能力が改良されている、従って現在のポリエチレン製関節で現存している年齢制限のいくらかを取り除くUHMWPE人工関節を提供することにある。本発明はまた、他のUHMWPEを基とする人工装置、例えば特別な特性バランスが必要とされている、特に引張りモジュラスと変形抵抗能力に関する特別なバランスが必要とされている、例えばひざなどの異形関節アセンブリなどでも機能を果し得る。

発明の記述

本発明の目的は、粘り強い超高分子量のリニアポリエチレン(UHMWPE)組成物、並びにそれから得られる、例外的に低い変形と優れた引張り曲げ特性を示す成形品を提供することにある。

本発明のUHMWPE組成物は少なくとも400,000、好適には少なくとも1,000,000の分子量を有する。また、加圧下で加工することによって製造される本発明のUHMWPEは2つの結晶融点

とも200MPaにまで上昇させ、そしてこの温度と圧力を少なくとも0.5時間、好適には少なくとも1時間維持し、

(c) その後、圧力を少なくとも200MPa、好適には少なくとも300MPaに維持しながら、この成形品内に温度勾配が生じるのを本質的に避けるようなゆっくりとした冷却速度で、この温度を約160℃-170℃以下、好適には160℃以下、最も好適には140℃以下にまで降下させることによる冷却を行い、そして

(d) この物品が再溶融するのを防止するような様式で逐次的に、または同時に、約130℃以下、好適には120℃未満、最も好適には100℃未満の温度にまで冷却すると共にその圧力を約100kPaにまで下げる、

から本質的に成る方法で製造される。

別法として、段階(b)において、その物品、流体および反応槽を約200-230℃に加熱し、圧力をかけた後、この系をこの温度に保持しながら、ポリマーに結晶化熱をゆっくりと失わせて固化させる。また、この温度が約200℃を超える場合、この加熱サイクルを行っている間の如何なる温度でも圧力をかけることができる。更に、その反応槽の外側でポリマーの予熱を行うことによってその圧力容器をより効率良く用いることも可能である、と言うのは、ポリエチレンは高い融解熱を有すると共に熱絶縁特性を示すことでその加熱は非常にゆっくりとした過程であるからである。このポリマーは、特にその温度が160℃以上の場合好適には酸化を防止する不活性雰囲気中のオープン内で加熱され得る。このUHMWポリエチレン類は溶融したとき流動しないことから、それらが熱いうちに取り扱って、変形させることなくそれらをその予熱した

を有しており、これらの高い方は144℃(示差走査熱量計で測定して)であり、そして再溶融させた時の上記高い方の融点の低下は11℃以上であり、そして少なくとも約0.28、好適には少なくとも0.35の赤外結晶度指数を示し、そしてこれらは、二頂分布の分子鎖折り畳み面間隔を構成している結晶形態によって特徴づけられ、ここで、上記面間隔の1つのグループは、非常に高度に伸びている分子鎖鎖の一端が存在していることを反映して2000オングストローム以上であり、そして他のグループは500オングストローム未満である。

上記UHMWPE組成物の1つの態様が歪曲モジュラスは250-500kpsiであり、降伏引張り応力は3.5-4.5kpsiであり、破壊引張り応力は4-9kpsiであり、引張りモジュラスは250-700kpsiであり、伸びは200-500%であり、ノッチドアイゾット衝撃抵抗力はノッチ1インチ当たり12-25フィートポンドであり、そして23℃の温度および50%の相対湿度で24時間後の1kpsi圧縮力における変形は1.4%未満である。この生成物は、下記の段階:

(a) 分子量が少なくとも400,000、好適には少なくとも1,000,000、最も好適には少なくとも6,000,000のUHMWPEからミリング(milling)またはキャスティング(casting)などで物品を生じさせ、

(b) この物品を、この物品に不活性な流体、好適には水で本質的に満たされている圧力容器(例えばオートクレーブ)の中に入れ、この容器を少なくとも190℃、好適には200-260℃の温度にまで加熱し、通常更に流体を加えることで、この容器内の圧力を少なく

圧力容器に移すことができる。

段階(c)では、そのポリマーが十分に結晶化するまでこれをその高圧下でゆっくりと冷却する必要がある。300MPaの圧力下で1,000,000以上の分子量を有するUHMWPEが示す結晶化温度は170-190℃の範囲である。特にその圧力容器の構造が原因でそのポリマーそれ自身の温度を測定する手段がない場合、このポリマーの温度がその容器温度よりも有意に高くないことを保証する目的で、この加圧した容器をゆっくりと冷却する必要がある。段階(c)ではまた、その物品内に強い温度勾配が生じるのを制限するか或は回避する様式で冷却することも非常に重要である。例えば、1インチ×6インチの棒材では、1時間当たり約10℃の冷却速度が通常必要である。1時間当たり10℃を超えない冷却速度が好適であるが、1時間当たり約35℃に及ぶ高い冷却速度を用いた時でも本発明の生成物が得られた。しかしながら、この後者の速度の場合、冷却を行っている間の温度勾配を制限する目的で、注意深い制御が必要とされる。従来技術で教示されているような急速冷却を行うと、本発明の物品が得られないであろう。本発明は、その冷却段階を行っている間の温度勾配が問題となる成形品、即ちその物品の断面寸法が少なくとも1インチ×少なくとも1インチ(関節では通常少なくとも1インチ×少なくとも2インチ)である成形品を製造するに特に有効性を示す。特に、この段階および本発明の重要性は、最小寸法として0.2インチ、即ち厚さが少なくとも0.2インチである物品を製造するとき明らかにする。このような物品で本発明の生成物を得るには一層、本発明の方法を用いてその温度勾配を制御する必要があることを見出した。

段階(d)において、その圧力を下げている間にそのポリマーの溶融が生じないことを確保するには、如何なる特別な圧力でもその融点未満の温度にまでそのポリマーを冷却しておくことが必要とされる、と言うのは、この圧力を下げるとその融点が低下するからである。

任意の第五段階として、その物品の表面を削り落とす、即ち何らかの流体の影響を受けたポリマーが含まれている可能性がある外側の約2 mmを除去することを推奨する。

上述した方法の生成物は、優れた強度特性を示すと共に荷重下の変形に抵抗性を示すことで、人工代替部品にとって優れた材料である。

人工代替物の分野における利用性に加えて、これらの生成物は、これらの生成物が有する特別な特性を必要としている他の用途でもまた有効であることが確かめられている。興味を持たれているのは成形品ばかりでなく、フィルムおよび繊維、並びにこの生成物の他の「川下」形態および未成形の顆粒形態もまた有効性を示すことが確認されるであろう。実施例5の生成物から生じさせたフィルムを実施例13で例示する。これらの実施例は単に説明的であり、本発明の生成物の他の成形および未成形形態も本発明の範囲内であることを意図している。従って、「物品(article)」は成形品と未成形品の両方を包含しているものとす。

本発明の方法における「流体」は、工程条件に不活性でありそしてこの加工すべきUHMWポリマーに悪影響を与えないか或はそれに悪影響を与えないようにされている液体、蒸気または気体を意味している。本発明の生成物を製造している間気体状である流体を用いるのが有益であり得ることを見出した。特に、上述した方法における段階(a)では、

あり、降伏引張り応力が3.5-4.3 kpsiであり、破壊引張り応力が4-6 kpsiであり、引張りモジュラスが150-300 kpsiであり、ノッチダイアゾット面拮抗力がノッチ1インチ当たり15-25フィートポンドであり、破壊伸びが200-1400%であり、そして23℃の温度および50%の相対湿度で2時間後の1 kpsi圧縮力における変形が少なくとも2%未満であり、そして赤外結晶度指数が少なくとも約0.35である、超高分子量のポリエチレンも提供する。このポリエチレンは、下記の段階：

(a) 分子量が400,000-1,000,000、好適には少なくとも1,000,000のUHMWPEからミリングまたはガスティングなどで物品を生じさせ、

(b) 上記物品に、不活性雰囲気中、280-355℃、好適には320-355℃の温度を少なくとも0.5時間、好適には少なくとも3時間受けさせ、そして

(c) この物品を約130℃以下の温度にまで急激でない様式で冷却する、

を含む方法を用い、圧力をかけない熱処理で製造される。他の態様と同様、この冷却速度は、その成形品内に温度勾配が生じるのを本質的に避けるような速度である。このような圧力なし態様の生成物は、その冷却段階を行っている間の温度勾配が問題となる成形品、即ちその物品の断面寸法が少なくとも1インチ×少なくとも1インチ(関節では通常少なくとも1インチ×少なくとも2インチ)である成形品を製造するに特に有効性を示す。特に、この段階および本発明の重要性は、最小寸法として0.2インチ、即ち厚さが少なくとも0.2インチである物品を製造す

商業的に入手可能なUHMWPEから生じさせた成形品を、例えばアルゴンなどの如き気体状流体が入っている圧力容器の中に入れる(段階(b))。アルゴンを用いる場合、このUHMWPE物品を薄ステンレス鋼で取り巻くか、或は1988年12月2日付けで出願した米国特許番号07/278,912の部分継続である1988年12月22日付けで出願した米国特許番号07/288,576の部分継続である1989年10月24日付けで出願したS. LiおよびHowardの米国特許番号07/426,918の部分継続である、1990年3月____日付けで出願するS. Li他の共出願米国特許番号____の中に記述されていると同様な金属容器で取り巻くことによって、このポリマーの中にガスが浸透するのを防止すべきである。上述したように、このポリマーに悪影響を与えないか、或はそれに悪影響を与えないようにされているか、きもなければ工程条件下で不活性であることを条件として、アルゴンの代わりに他の気体状流体を使用することも可能である。

適切に保護したポリマー物品をそのガスが入っている圧力容器の中に入れた後、少なくとも200 MPaの圧力をかけ、そしてこの容器を約6時間かけて約220℃にまで加熱する。その後、この圧力を200 MPa以上に維持しながら、その温度を1時間当たり約10℃を越えない速度で約160℃にまで「傾斜(ramped)」降下させる。次に、この高圧を維持しながら、その温度を最大速度で50℃にまで「傾斜」降下させた後、その圧力を解放する。

本発明によりまた、分子量が少なくとも400,000、好適には少なくとも1,000,000であり、正常に折り畳まれている結晶形態を有しており、そして表す曲げモジュラスが150-300 kpsiで

るとき明らかになる。

この加圧なしで熱的に加熱した生成物も折り畳まれた結晶態にあることで、その出発材料に比べて改良された伸び、結晶度および耐衝撃性を示す。好適な態様が示す破壊伸びは約1400%に及ぶ(実施例11)。しかしながら、この折り畳まれた鎖を有する生成物は、本発明のその増強された加圧形態のUHMWPEに相当するものではない。

既に示したように、本発明の生成物が示す非常に重要な特性は変形抵抗性である。人工デバイス、例えばひざ、股関節、ひじ関節などでは、如何なる実質的な変形も破壊的であり、極めて高価な外科手術を行うことの利点を失わせる。いくつかの用途では、更に低い変形、より高い堅さ、より高い伸びと共に特に高い降伏引張り強度が必要とされている。本明細書の上に記述した4つの段階から成る加圧工程の段階(a)と(b)の間に、その出発UHMWPEを不活性雰囲気中、大気圧下で280-355℃、好適には320℃-355℃の温度に少なくとも0.5時間、好適には少なくとも3時間加熱する予備的段階を挿入することによって、上記特性を示す生成物を得ることが可能であることを見出した。このポリマーをできるだけその分解温度に近い温度(その分解温度に到達させることなく)に加熱すべきである。この熱ポリマーの冷却はゆっくりであるべきである、と言うのは、例えば冷水に浸漬することなどで非常に急速な冷却を行うとその内部に空隙が生じるからである。溶融時に大きな体積変化(約30%)が生じることとポリエチレンの熱伝導性が低いことが組み合わさって空隙が生じる。塊体の中に包んでこのポリマーの冷却を生じさせるのが便利である。この熱ポリエチレンを直接その熱い圧力容器に入れるか、或は最初に冷却を行った後、

その標準的200℃にまで予熱してその圧力容器の中に入れてもよい。

また、本発明の上記折り畳まれた鎖を有する生成物にその加圧方法の段階(b)、(c)および(d)を受けさせることによって、このような増強された特性を達成することが可能である。

その折り畳まれた鎖を有する生成物からか或は少なくとも400,000の分子量を有する通常のUHMWLEを用いて直ぐ上に記述した如く製造したポリエチレン生成物が示す曲げモジュラスは250-650kpsiであり、降伏引張り応力は3.5-5.4kpsiであり、破壊引張り応力は4-6kpsiであり、引張りモジュラスは250-700kpsiであり、ノッチドアイゾット衝撃抵抗力はノッチ1インチ当たり12-25フィートポンドであり、破壊伸びは200-600%であり、23℃の湿度および50%の相対湿度で24時間後の1kpsi圧縮力における変形は1.4%未満であり、そして赤外結晶度指数は少なくとも約0.28、好適には少なくとも0.35である。この生成物は更に、結晶融点か144℃以上であり、再溶融させた時の上記融点の低下が11℃以上であり、そして二頂分布の折り畳み面間隔を有しており、ここで、上記面間隔の1つのグループが2000オングストローム以上であり、そして他のグループが500オングストローム未満であることによって特徴づけられる。

本発明の生成物の好適な特定態様が示す引張りモジュラスは少なくとも350kpsiであり、その変形値は0.6%未満である。

その出発UHMWLEを280-355℃にまで加熱する追加的予備段階もまた、Liが記述した生成物よりも優れた特質を与えられれる。

くなる。本発明の生成物が示すIRCIは少なくとも約0.28、好適には少なくとも0.35である。実際、0.73以上の値が得られた。他方、従来から知られているUHMWLEのIRCI値は0.3以上になることはほとんどない。

以下に示す図および実施例を参照することで本発明が更に明確に理解されるであろう。これらの図において、図1は、アルゴンガスを用いて本発明の生成物を生じさせる工程で用いた装置の図式図であり、そして図2は、静水圧工程で用いた装置の図式図である。

これらの実施例において、標準ASTM試験を用いてその特性の大部分を測定する。

これらの物理的測定の全てを一定湿度(50%の相対湿度)および温度(23℃)条件下で実施した。

以下に示す修飾：

- ・ 潤滑用流体なしにサンプルを機械加工して成形品を生じさせる、
- ・ I型の引張り用棒材、
- ・ クロスヘッド速度=0.2"/分(引張りモジュラス)
- 2.0"/分(引張り応力および伸び)、

を伴うASTM D-638に従って、引張りモジュラス、最終的引張り強度、降伏強度および伸びを測定した。

以下に示す修飾：

- ・ 潤滑用流体を用いることなしにサンプルを機械加工して筒状体または立方体を生じさせる、
 - ・ サンプルの大きさを0.5"×0.5"×0.5"にする、
- を伴うASTM D-621に従って、変形(クリープ)に対する抵抗

本発明の方法における不活性雰囲気は、工程条件に安定性を示すと共に不活性である気体もしくは蒸気状の環境を意味している。適切な気体には窒素および貴ガスが含まれる。適切な蒸気には、化学的に不活性で熱的に安定な不燃性液体、例えばパーフルオロアルキルポリエーテル類(実施例10)などの蒸気が含まれる。真空を用いることも可能であるが好適ではない。

超高分子量リニアポリエチレン(UHMWLE)を、本発明の目的で、メルティンデックス(ASTMD-1238)が本質的にゼロでありそして換算粘度(RSV)が8以上、好適には25-30であることによって定義される如き推定重量平均分子量が約400,000以上、通常1,000,000から10,000,000であるリニアポリエチレンとして定義する。固有粘度および分子量に対するRSVの関係は、P. S. Francis他、J. Polymer Science、31、453(1958)に示されているようにR. Chaiingが開発した関係である。

本発明の生成物が示す別の特徴的性質は、それらが示す赤外結晶度指数(IRCI)である。生成物の結晶度をかなり正確に反映しているこの特性は、通常のUHMWLEにおける特性よりも高い。この指数を測定するには、最初に断面を微細成形することによってサンプルを得る。これらのサンプルを製造している間の加熱は避けるべきである。IRCIは、1305カイザー(c^m⁻¹)帯に対する1894カイザー(c^m⁻¹)帯の比率である。この1894c^m⁻¹の帯はその材料の結晶性質に起因しておりそしてその1305c^m⁻¹の帯の非晶質性質に起因していることから、その結晶度が上昇するにつれてIRCIが大き

力を測定した。

以下に示す修飾：

- ・ 潤滑用流体を用いることなしにサンプルを機械加工して成形品を生じさせる、
 - ・ 典型的な曲げ用棒材の大きさを0.125"厚×0.5"幅×5"長にする、
 - ・ スパンまたはゲージを2.0"にする(スパン/深さ比が16/1であることによってこれを決定)、
 - ・ クロスヘッド速度=0.05"/分(スパンを基準にして計算)、
- を伴うASTM D-790に従って、曲げ特性を測定した。

以下に示す修飾：

- ・ 潤滑用流体を用いることなしにサンプルを機械加工して成形品を生じさせた、
 - ・ A型またはノッチドアイゾット(IZOD)、
 - ・ 試験片の大きさを0.5"×2.5"にする、
 - ・ 頭頂の底部から向かい側までを0.4"にする
 - ・ 1.25"の衝撃末端(棒材の末端からノッチの頭頂まで)、
 - ・ このノッチは、22.5度の指定角度でなくてはならない、
- を伴うASTM D-256に示されているノッチドアイゾット試験を用いて、衝撃抵抗力を測定した。

本発明の全ての態様において、UHMWLEからミリング、キャスティングなどで物品を生じさせる段階は、この方法の第一段階として(即ち加熱または予熱を行う前)か、或はこの方法の最終段階として(即ち冷却段階後)実施され得ると理解されるべきである。

改良された態様と優れた態様を含む下記の非制限的実施例は、本発明の基本原理およびユニークな利点を説明するものである。本発明の精神および範囲から逸脱しない限り、種々の変更および修飾を行うことが可能である。

実施例 1

この実施例で用いる材料は、American Hoechst Hostalen 415 GUR超高分子重ポリエチレンである。これを、直径が3"であり長さが5'以下の棒材形態で入手した。この材料をUHMWLEと呼ぶものとする。この分子量は4-6百万であった。

長さが48"のステンレス鋼製無目なしシリンダーまたはスリーブ12の中に、UHMWLEの片11を1個以上入れた。このステンレス鋼の厚さは1/8"であった。このシリンダーの底にステンレス鋼製キャップ13を溶接することによって、これらのシリンダーの底を閉じた。真空口15を含ませるように改良したキャップ14の上にそのシリンダーの上部を溶接することによってそれを部分的に閉じた。次に、真空ポンプを用いてこのシリンダーの排気を行った後、その入り口を締めてそのUHMWLE片を完全に取り巻いている銜を生じさせることによってそれを密封した。次に、この密封したシリンダーを、これらのシリンダーを15個保持するに充分な大きさを有する封じ込め容器16の中に入れた。次に、この封じ込め容器16を、モリブデン加熱ユニット18が備わっている熱い均荷加圧(HIP)ユニット17の中に入れた。これらのシリンダーの温度を監視する目的で熱電対を加えた。

このHIP工程の基本的機能は、全ての表面に圧力を均一にかけながら充填物を均一に加熱することである。この場合に用いた加圧媒体はア

ルゴンであった。そのステンレス鋼銜を用いて、そのUHMWPEがそのアルゴンに接触するのを防止する。

この工程条件は下記の通りであった：

1. 39,000 psi (269.1 MPa) にまで圧力をかける。
2. 220℃にまで加熱する。
3. 220℃および41,000 psi (282.9 MPa) の最小圧力で6時間保持する。
4. 1時間当たり10℃以下の速度で温度を160℃にまで傾斜降下させる。この間の圧力を41,000 psi (282.9 MPa) 以上に維持する。
5. この圧力を41,000 psi (282.9 MPa) に維持しながら、最大速度で温度を50℃にまで傾斜降下させる。
6. 50℃未満で圧力を下げてこのサイクルを終了する。

その後、これらのスリーブからそのUHMWPE棒材を取り出して、物性試験用部品を加工した。この製造した材料が示す引張りモジュラス、曲げモジュラス、熔点、密度および変形抵抗力は、その出発材料(対照A)よりもずっと高いことを特記する。

材料	DSC 熔点 (°C)	密度 (g/cc)	IRCI
対照A	137.0 - 140.7°C	.93 - .94	0.24
実施例 1	148.0 - 152.0°C	.947	≥0.45

特性	対照A	実施例 1
<u>引張り (ASTM D638)</u>		
モジュラス, kpsi	185	315
破壊応力, psi	4500	4688
降伏応力, psi	3476	4082
破壊伸び, %	262	227
<u>曲げ (ASTM D790)</u>		
モジュラス, kpsi	165	291
<u>変形 (クリープ) (ASTM D621)</u>		
荷重, psi		
500	0.5	0.3%
1000	1.6	0.7
2000	5.9	2.4

これらの生成物が示す特長に関する追加的証拠は、小角 (small angle) X線試験で得られるデータの中に見いだされる。本発明の材料に真に特徴的な、散乱角 (2シート) に対する、不鮮明な部分を除いた (desmeared) 強度 (P. W. Schmidt, Acta Cryst., 13, 480 (1960) および Acta Cryst., 19, 938 (1965) の方法を用いた) (1×(2シート) 方形化 (squared)) の小角X線散乱プロットは、480オングストローム (2シート=0.184度における) および4610オングストローム (2シート=0.192度における) の範囲内に、結晶の長面間隔 (crystal long-spacings) に関連した2つの異なる散乱ピークを表している。低角 (lower angle) に鋭角な回折ピークが存在していることは、伸長したポリマー

結晶造 (2000オングストローム以上の層厚を有する) の指示であり、一方より拡散している高角 (higher angle) ピークは、通常の折り畳まれた層を有するPEに特徴的な層厚に相当している。これは、本主題発明材料には2つの散乱ピーク (これらは、2000オングストローム以上および以下の両方の層厚に相当している) が存在していることの明らかな証拠を与えている。比較として、以前に特許が与えられたLupton他の、伸長した層を有するポリエチレンは、50から2000オングストロームの範囲内には検出され得る程の小角X線散乱の存在を全く示さないと報告されていた。この試験は、必然的に、本主題発明材料とLupton他の材料とは形態学的に区別され得ることを実証している。

実施例 2

この実施例で用いる材料は、Jet Plastics, Inc. から入手した超高分子重ポリエチレンである。

寸法が6"×1 1/8"の棒材21を、ステンレス鋼製の無目なし筒状反応槽23の空洞22の中に入れた。この空洞22の直径は1.35"であり長さは約9"であった。

圧縮空気で動力が供給されている高圧水流ポンプ25を用いて、入り口24の所で空洞22の中に水を供給した。同時に、この反応槽を取り巻いている電気ヒーター26を用いてこの反応槽を加熱した。

第一段階として、200 MPaの静水圧下でこの棒材21を220℃の温度にまで加熱した。この温度を220℃に2時間維持しながらその圧力を300 MPaにまで上昇させた。更に2時間かけてこの温度を209℃に降下させた後、4時間で約182℃にまで降下させた。最後

に、1時間に渡りブロワー27からの圧縮空気をその反応槽23に受けさせることによってその棒材を49℃にまで冷却した後、その圧力を解放した。

この反応槽からその棒材を取り出し、そしてその表面を削り落とした。この生成物、即ちその棒材の本質的に中心部から採取したサンプルは、154.5℃のDSC融点を示し、そしてそれを再加熱すると、140℃のDSC融点を示した。

ASTM D-621に従い23℃の温度および50%の相対湿度で24時間1000psiの圧縮圧力を受けさせた時にこの材料が示す変形は0.4%のみであった。

この生成物が示す他の特性は下記の通りであった：

曲げモジュラス	— 250kpsi以上
引張りモジュラス	— 300kpsi以上
引張り応力（降伏）	— 3500psi以上
引張り応力（破壊）	— 4000psi以上
伸び（破壊）	— 500%未満。

これらの赤外結晶度指数は0.5以上であった。

実施例2に記述した静水圧方法は、本発明の生成物を製造するに最良の様式である。この方法は重要な利点を有している。圧力伝達流体である水は無害であると共に安価である。水圧は全ての方向に等しくかかり、その結果として本質的に均一な生成物が得られる。これは、水圧をピストンまたはラムでかける従来技術で示されている方法に匹敵している。後者の場合、高い収縮性を示すポリマーはその熱が逃げる壁に沿って固化する傾向を示し、このことから、ピストンを進めて更にその圧力を均

℃の冷却速度は4℃/時）；そして

1時間3分かけて33℃に冷却する；

のように変化させる以外は実施例2と同様な様式でまた、この実験を実施した。

両末端の内側から得られる生成物は150℃で溶融し、そして再加熱すると135.5℃で溶融した。ASTM D-621に従って試験した時この生成物が示す変形は1%未満であった。その赤外結晶度指数は0.652であった。

実施例5

図2に示す、内部直径が4"で長さが22"の一般的構造を有する反応槽に、3 1/8"×18 1/16"のUHMWPE棒材（American Hoescht製、Hostalen GUR 415ポリマーから作成）を仕込んだ。この容器を閉じて排気し、水を充填して232℃に加熱し、この時点で、水流ポンプを用いてその圧力を300MPaにまで上昇させた。この実験が終了するまでこの圧力を維持した。この反応槽を210から230℃に3時間保持し、1時間かけて200℃にまで冷却し、5時間かけて175℃にまで冷却し（5℃/時）した後、7 1/2時間かけて80℃にまで冷却した。

その得られる生成物である棒材はまだ筒状形態にあり、ほとんど全く焼結歪みを受けていなかった。その寸法は3 1/8"×17 15/16"であった。この棒材の各末端から厚さが1/2"の末端片を切り取ると、均一な白色が現れた。これらの切断物に関してこの棒材の中心から採取したサンプルは、20℃/分で加熱した時152.9℃（201J/g）と152.1℃（207J/g）の融点を示した。それらを再加

一にかけるのは困難である。その結果として得られるのは不均一な生成物である。

この方法で用いるには水が好適な液状流体であるが、気体に関して述べたのと同じ基準でもって、他の液体もまた有効性を示すと理解されるべきである。従って、種々の水溶液に加えてメタノール、エタノール、グリセリン、グリコールなどが用いられ得る。

水溶液用として選択する塩は、その成形品の表面に所望の特性を与えるものであってもよい。

実施例3

第一段階における圧力を300MPaにする以外は実施例2と同様な様式でこの実験を実施した。この材料を300MPa下220℃で4時間維持した。8時間かけてこの温度を190℃にまで降下させた。その後、1時間で100℃にまで冷却した。

この棒材の両端の内側1/8"の所からサンプルを採取し、そしてこれらの融点は150.8℃と153.2℃であった。再加熱した時の融点はそれぞれ135.5℃と138℃であった。

この赤外結晶度指数は0.791であり、そしてASTM D-621に従って測定した時の変形は1%未満であった。これらの測定値は、その棒材の中心部から採取したサンプルに関して得られたものである。

実施例4

加熱/冷却サイクルを下記：

211℃および300MPaで加熱して1時間維持し；

300MPaで1時間かけて200℃に冷却し；

300MPaで5時間かけて180℃に冷却し（200→180

熱した時の融点は137.5℃であった。

この棒材の6インチ断片を鋸で切って、物性試験用の厚さが3/16"の成形品を生じさせ、注意深く研磨することによって、その端面跡を1/8"の厚さに及んで除去した。その得られるポリマーは下記の特性を示した：

アイゾット	ノッチ1インチ当たり18.7フィートポンド
曲げモジュラス	298.9kpsi
引張り特性	
降伏応力	4190psi
応力（破壊）	5430psi
伸び（破壊）	280%
モジュラス	378.3kpsi
変形（1000psi荷重における）	0.6%。

全てを室温で試験する。

結晶度指数（IRC1）は0.528であった。

実施例6

の実施例では、極めて滑らかな表面を有する生成物を調製した。

UHMWポリエチレン製プラグに面を向けて、直径が約1 1/2"で厚さが1/4"の磨いた真鍮盤を160℃でプレスした。この組み合わせた物を圧力下で冷却し、そして熱収縮性を示すTeflon FEP（商標）管の中に密封した。この操作では、実施例5で用いた容器内の静水圧系の中でこのポリエチレンの変換を行った。

この加熱冷却サイクルは下記の通りであった：

300MPaおよび210℃で1時間:

300MPaで1時間かけて210℃から200℃:

300MPaで6時間45分かけて200℃から178℃:そして

300MPaで2時間20分かけて178℃から23℃。

このポリエチレンは収縮し、その結果として、これの直径はその厚よりも小さかったが、このポリエチレンはその表面に粘着していた。無理やり剥がすと、その表面は極めて滑らかであった。

この技術は、滑らかさが極めて重要である複雑な表面、例えばびざおよび設備用の医学人工物の加圧支持表面またはモーター軸のための軸受け表面などを製造するとき重要である。機械切断したポリマー類は非常に細かいリッジを常に残している。

実施例7

内部直径が4"で長さが22"である図2の反応槽に、American HoechstのHostalen GUR 415超高分子重ポリエチレンの3"×18"棒材と水を仕込んで、名目上100psi (690kPa)の圧力をかけた。この系を170℃から176℃に加熱し、その状態で1時間保持した後、この圧力を300MPaにまで上昇させた。この温度を179-174℃に3時間保持し、その間にこのポリエチレンが結晶化した。この反応槽を1.7時間で79℃にまで冷却した。

サンプルを2つ採取した、即ち1つはこの棒材の中心部から採取し、そしてもう1つをこの棒材の外側表面から1/2インチの所から採取した。DSCで測定した時の融点はそれぞれ150.9℃と150.4℃であり、それを再加熱した時の融点は136.6℃と137.3℃であった。

加工したHoechst GUR415)を、N₂雰囲気中325℃に6時間加熱した。この熱棒材を迅速に、212℃に予熱した压力容器内に入れた。直ちにこの容器を密封し、水を用いて300MPaにまで加圧した。この冷却スケジュールは下記の通りであった:

65分かけて212℃から191℃、

63分かけて191℃から181℃、

2時間かけて181℃から175℃、

6時間26分かけて175℃から174℃、

3時間15分かけて174℃から45℃。

この棒材を切断して試験用サンプルを生じさせた後、分析することで下記の結果が得られた:

DSC (示差走査熱量計)

	棒材の中心部	棒材の縁から1cm
融点 (°C)		
1回目の加熱	150.5	152.4
2回目の加熱	137.9	139.0
ΔT	12.6	13.4

融解熱

1回目の加熱	198.8 J/g
2回目の加熱	134.4 J/g

赤外結晶度指数

(棒材の縁5mm内から切断したサンプル)

棒材の方向	0.613
-------	-------

従って、この融点降下はそれぞれ14.3℃と12.7℃であった。この赤外結晶度指数は0.5であった。

実施例8

この実施例は、温度勾配を制限するに適切な予防策を取ったならばその重要な冷却段階(段階5)において1時間当たり34.5℃の如き速い速度でそのポリマーを冷却することが可能であることを示すものである。

Jet Plastics, Inc. 製UHMW LPEの1インチ棒材を用いた。水が入っている压力容器の中にこれを入れて、次の処理:

300MPaおよび220℃で2時間:

300MPaで50分かけて200℃にまで冷却:

300MPaで40分かけて177℃にまで冷却:

300MPaで1時間かけて35℃にまで冷却:

を受けさせた。

この棒材の末端から半インチの所で採取した試験サンプルと、その中心部から採取した試験サンプルは、153.8℃のDSC融点を示し、これを再加熱すると139.7℃のDSC融点を示した。

この材料にASTM D-621に従う23℃および50%の相対湿度で24時間1000psiの圧縮圧を受けさせた時の変形は0.5%であった。

実施例9

ポリマーを325℃に予熱することによって製造した、優れた増強UHMWポリエチレン

UHMWポリエチレンの3-1/16"×15"棒材 (PolyHiが

棒材方向に対して垂直 0.633

曲げモジュラス, kpsi

424.0

386.1

変形(クリープ) (1000psi荷重における%)

棒材の方向 0.4

棒材方向に対して垂直 0.6

密度 (g/mL)

比差カラム 0.9595

赤外 0.957, 0.958

引張り特性:

	棒材の方向 (6"試験棒材) (I型)	棒材方向に対して垂直 (2-1/2"試験棒材) (V型)
応力, psi		
降伏:	4743	4516
	4758	4526
最大:	4743	5614
	4758	5005
破壊:	4396	5004
	3695	5040
モジュラス, kpsi		
	611.1	520.3
	613.0	513.9

破壊伸び (%)

355	433
315	400

アイゾット衝撃、ノッチ1インチ
当たりのフィートポンド

棒材の方向	棒材方向に対して垂直
24.8	26.1
22.0	25.0

実施例10

UHMWPEに対する、熱処理、冷却、より低い温度への再加熱、および加圧再結晶化の順序の影響

実施例1と同じ型のUHMWPE棒材(3'×15')をN₂下325℃で5時間加熱した後、室温にまでゆっくりと冷却した。これを再び225℃に加熱し、そして下記のスケジュールに従って、実施例9に記述した加圧再結晶化を行った:

- 241℃から191℃、300MPa、2時間15分
- 191℃から181℃、300MPa、2時間
- 181℃から171℃、300MPa、6時間。

この得られる生成物を機械加工して試験片を生じさせた後、分析することによって下記の結果が得られた:

逆流による予熱の効果

以下に記述するように、N₂の代わりに、逆流している蒸気雰囲気中でこの実施例の予熱的加熱を達成することができる。
Krytox (商標) -143AZ (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware) の逆流している蒸気(333-335℃)の中で2時間40分、UHMWPE (American Hoechst, Hostalen GUR 415) の3'×18'棒材を加熱した。
Krytox (商標) -143AZは、例外的に高い熱および酸化安定性を示す化学的に不活性な不燃性液体であるパーフルオロアルキルポリエーテルである。このような特性を示す他の液体の蒸気もまた適切であり得る。この系全体をガラス絶縁体で覆うことにより、ゆっくりした冷却を行うことを容易にし、そしてこの系を蒸気雰囲気中で保続した。その得られる生成物は、その出発材料に比較して改良された結晶度(IRC I、0.27から0.47)、引張りモジュラス(210kpsiから300kpsi)、および降伏引張り強度(3400から3850psi)を示した。最も重要なことは、この生成物が示す破壊伸びが大きく上昇していることである(315%から893%)。

上述した材料を300MPa下で220℃から再結晶すると、優れた増強UHMWPE材料に期待される高い降伏引張り強度(4900psi)と引張りモジュラス(574kpsi)を示すと共に極めて高い破壊伸び(667%)を示す新規なポリエチレンが生じた。

曲げモジュラス, kpsi	436.4
	431.2

DSC

棒材の中心部 棒材の縁から1cm

融点(℃)

1回目の加熱	149.3	149.1
2回目の加熱	134.3	135.2
ΔT	15	13.9

融解熱

1回目の加熱	223.6 J/g	229.6 J/g
2回目の加熱	156.1 J/g	162.3 J/g

赤外結晶度指数

棒材の方向	0.745
棒材方向に対して垂直	0.759

引張り特性:

応力, psi

降伏	4706	4463
破壊	5362	5326
モジュラス, kpsi	649.7	404.2
伸び (%)		
降伏	4.7	4.5
破壊	330	335

変形(クリープ)
(1000psi荷重における%)

0.4
0.3

433.80 (平均)

密度

9684

アイゾット衝撃

(ノッチ1インチ当たりのフィートポンド)

17.1
15.9
16.5 (平均)

実施例11

UHMWPEに対する加熱温度の効果

UHMWポリエチレンの立方体(3/4") (Westlakeが加工したHoeschst Hostalen GUR 415, m. w. 4-6百万) をTeflon (商標) フィルムで包み、N₂で空気から保護されている大型試験管の中に入れた。これらの立方体の1つの中心部に小型熱電対を挿入することで、これらのサンプルが試験温度に到達するに要する時間を測定した。このサンプルの上にガラスウールの詰物を置くことで、対流が生じるのを抑制した。この試験管をWood金属浴で加熱した。この加熱処理が完了した後、これらのサンプルを絶縁体で覆うことにより、ゆっくりした冷却が生じるのを保証した。250℃の浴温度で、これらのサンプルが試験温度に到達するには45分要した。

各温度の サンプル時間 時：分	試験温度 ℃	結晶度指数 (IRによる)
4:00	250	0.232
20:00	250	0.244
4:00	293	0.264
:01	293	0.230
4:00*	230-325	0.374
1:00*	334-335	0.378
1:00*	340-342	0.391

* 以下のパラグラフの中に記述するように、Teflon
(商標) フィルム内に包み込んだサンプルをWoods金属の
下に沈めることによって加熱。

UHMW PEを加熱する時の時間の効果

Hoeschst Hostalen GUR 415の棒材形態から切り取った小型立方体(3/4")のUHMW PEを、Teflon(商標) フィルムの中に包み込み、ガラス棒に押し付けて、Wood金属浴表面の下に押し込んだ。これらの立方体の1つの中に小型熱電対を挿入して322-329℃浴の中に沈めた時、このサンプルの中心部が321℃に到達するには12分間要した。各温度における時間(この浴に入れた時間ではなく)を下記の如く記録する。これらのサンプルをその浴から取り出し、ガラス繊維絶縁体の中に包み込んで、ゆっくりとした冷却が生じるようにし、そしてこれが80℃に到達するには1.5時間要した。結晶度指数を測定することによって変化の度合を測定した。

	5113 (平均)	4690 (平均)	
破壊	5361	4690	
	4864	4673	
	5113 (平均)	4689 (平均)	-14

破壊伸び(%)

	330	490	
	300	500	
	315 (平均)	495 (平均)	+57
モジュラス, kpsi	208.4	244.6	
	210.5	253.7	
	209.5(平均)	249.1(平均)	+19

曲げモジュラス, kpsi

	124.4	151.5	
	137.1	146.8	
	130.7(平均)	149.1(平均)	+14

アイゾット衝撃(ノッチ1インチ当たりのフィートポンド)

	15.93	19.97	
	20.81	22.68	
	18.37 (平均)	21.32(平均)	+16

変形(クリープ)(1000psi荷重における%)

	1.8	1.6	-17
	1.7	1.3	

同様に、例えばN₂の不活性雰囲気中で、異なるUHMWポリエチレ

320-325℃ における時間サンプル (時：分間) 加熱なし	結晶度指数 (IRによる)
0:10	.258
0:20	.261
1:00	.330
4:00	.374

UHMW PEの熱処理(大規模)

UHMWポリエチレン製の、直径が3"の18"棒材(Westlakeが加工したHoeschst Hostalen GUR 415、m. w. 4-6百万)を、真空中325℃で4時間加熱した(65B)。この棒材を切断して、処理を行わなかった同じ出発ポリマーの棒材と同様な試験片を生じさせた。試験を逐次的に実施した。

DSC	未処理ポリマー	熱処理 より鋭角 (狭い曲線幅)	差(%)
融点(℃)	139.7	137.5	
融解熱(J/g)	154.6	197.5	+28
結晶度指数(IR)	0.258	0.385	+50
引張り特性			
応力, psi	3380	3694	
	3456	3642	
最大	3418 (平均) 5361	3668 (平均) 4706	+7.3
	4864	4673	

ン(Himont 1900、m. w. 1,000,000)の3"直径棒材を加熱前処理した。この生成物が示す伸びと衝撃抵抗は非常に改良されていた。

	未処理 ポリマー	熱処理	差(%)
DSC			
融解熱(J/g)	166.3	190.7	+15
結晶度指数(IR)	.284	.379	+33
引張り特性			
応力, psi			
降伏	3544	3721	
	3703	3589	
	3622(平均)	3655(平均)	-0
最大	7387	6545	
	7190	5999	
	7289(平均)	6272(平均)	-14
破壊伸び(%)			
	200	343	
	216	293	
	208(平均)	318(平均)	+53
降伏伸び(%)			
	16.6	20	
	20	16.6	

モジュラス、kpsi

128.4	212.7	
216.2	192.7	
202.7(平均)	202.7(平均)	0

アイゾット衝撃 (ノッチ1インチ当たりのフィートポンド)

13.05	24.26	
11.94	17.12	
12.49(平均)	21.09(平均)	+65

より高い温度で4時間加熱した時の効果

UHMWPEサンプル棒材 (18"×3"直径) (Westlakeが加工したHoeschst Hostalen GUR 415) を、以下に示す温度で4時間、真空下のオープン内で加熱した後、室温にまで冷却して試験を行った。

温度 (°C)	結晶度 指数	引張り特性			
		アイゾット フィートポンド/ ノッチ1インチ	降伏 psi	モジュラス kpsi	伸び (in) %
そのまま	0.26	18.4	3400	210	315
325	0.386	22.7	3700	250	495
334	0.47	21.8	3900	300	893
342	0.514	20.7	4100	240	1100
349	0.570	16.8	4200	250	1335
355	0.602	2.1	4200	280	1630

これらの結果は、320℃以上の温度で4時間熱処理すると特性が著くべ程度改良されることを示している。

DSC	サンプル	
	A	B
1回目の加熱:		
融点 (°C)	149.1	153.7
融解熱 (J/g)	219.8	209.5
2回目の加熱:		
融点 (°C)	135.5	136.6
融解熱 (J/g)	141.2	144.9
結晶度指数 (IR)	0.566	0.567
引張り特性:		
応力、psi		
降伏	4149	4076
最大	7448	8138
破壊	7448	8138
伸び (%)	323	346
モジュラス、kpsi	363.6	358.2
クリープ (%)	0.6	0.6
アイゾット衝撃	15.9	15.8
(ノッチ1インチ当たりのフィートポンド)		

実施例13

実施例5と同様に製造した増強された超高分子量ポリエチレンの5.75"断片を削り取って、それぞれ厚さが11ミルと5ミルのフィルム2枚 (AおよびB) を生じさせた。下記の特性が得られた (1つのフ

実施例12

American Hoechst Hostalen GUR 415超高分子量ポリエチレンの、直径が3"で長さが18"の棒材 (ロッド) を、オープンの中で加熱した後、大きな熱プレートの上で180℃に加熱した低分子量ポリエチレンの1/16"シートの上にその熱棒材を転がすことによって、低分子量のポリエチレンでそれをカプセル封じした。このカプセル封じした棒材の上に「Teflon」ポリテトラフルオロエチレンフィルムを介在シートを保持することで、その熱プレートに粘着するのを防止した。この棒材の末端も同様に密封した。この「Teflon」フィルムをそのカプセル封じした棒材の上に保持することで、その反応槽中で粘着が生じるのを防止した。

この棒材を真空雰囲気下で225℃に加熱した後、225℃でその反応槽に移した。密封した後、この反応槽の圧力を300MPaにすると、それによってこの温度が237℃に到達した。この反応槽を6.5時間170℃にまで冷却した後、この温度で1時間保持した。この温度を150℃にまで冷却し、これから後は急速冷却した。

この棒材を、コートしたまま切断して機械加工することにより、2個の試験片 (AおよびB) を生じさせたが、これらは下記の結果を与えた:

フィルムサンプルに対して5回試験を行った平均):

引張り特性:	サンプル	
	A	B
応力、psi		
降伏	3035	3108
最大	6554	4083
破壊	6481	4083
5%伸び	2667	2705
モジュラス、kpsi	129.7	165.6
破壊伸び (%)	470	237.6

これらの削り取ったフィルムを極出し枠内の中で140℃熱延伸した。その5ミルフィルムの1片を1つの方向に6倍延伸した (C)。その5ミルフィルムの2番目の片を両方向に3倍延伸した (D)。

引張り応力、psi	サンプル	
	C	D
降伏	37.819	13.720
最大	42.058	19.358
破壊	46.426	18.995
引張りモジュラス、kpsi	93.3	94.9
破壊伸び (%)	56	132.4

厚さ (ミル)

2.6

1.6

対 照

この実験では、米国特許第3,944,536号の実施例1の様式で生成物を製造した。

寸法が1/4"×1/4"×1/8"厚である、本明細書の上に記述した実施例1で用いた超高分子量ポリエチレンのサンプルを、大気圧下の熱プレート上で、ポリテトラフルオロエチレン製フィルムの上に置いて上側の温度を160℃にしそして下側の温度を270℃にすることで加熱した。

この溶融させたサンプルを迅速に室温の油圧プレスに移し、ここで、このサンプルに8トン (約250,000psiまたは約1600MPa) の圧力をかけさせた。最大圧力を達成するには1.6秒要した。この得られるポリマーの試験を行った。これが示す赤外結晶度指数は0.199であった。この融点は134.5℃であり、再加熱すると134.4℃であった。

実施例14

UHMWPEの棒材2本 (18"×3"直径) (Westlakeが加工したHoeschst Hostalen GUR 415) を、335℃から345℃の強制N₂オープン内で4時間熱処理した。このオープンをゆっくりと室温にまで冷却した。

この棒材の1本を圧力容器の中に入れ、220℃で2時間加熱した後、圧力伝達流体として水を用いて300MPaにまで加圧した。この温度を2時間かけて185℃にまで冷却し、続いて約174℃にまで冷却し、

このUHMWPE棒材が均一に加熱されそして有意な温度勾配が存在しないことを保証した。次に、この圧力を33,000psi (228MPa) にまで上昇させた。この温度をこの実験を通して維持した。1時間後、この温度を3時間かけて175℃にまで傾斜降下させた (約25℃/時の冷却速度)。175℃の温度を1時間維持した後、この反応槽を2時間かけて75℃にまで冷却した。次に、この圧力を解放し、そしてこのオートクレーブからその棒材を取り出した。

評価を行う目的で、この棒材から長さが12"のものを切り取った。この棒材の中心部から採取したサンプルを用いてDSC分析を行った。この融点曲線は2つのピークを示しており、その1つは139℃であり1つは148℃であり、そしてその高い方のピークの方が大きかった。このサンプルを冷却して再加熱すると、135℃に単一の溶融ピークが観察された。この棒材の中心部から採取したサンプルの密度は0.946g/mLであり、その結晶度指数 (IRCI) は0.354であった。ASTMのI型引張り用試験片をその棒材から調製して、下記の試験結果が得られた:

モジュラス, kpsi	329
引張り応力、降伏, kpsi	3.79
引張り応力、破壊, kpsi	4.94
伸び (%)	334

0.5"立方体形状のクリープ用試験片もまたその棒材の中心部から調製した。1000psiの荷重下で観察された変形は1.4%であった。

実施例16-22

実施例16、18および21ではHoeschst Hostalen

この温度で2時間保持し、5時間かけて150℃にまで冷却した後、90℃にまで急冷した。全ての冷却を300MPa圧力下で実施した。両方の棒材から試験片を切り取って試験し、下記の結果が得られた:

	熱のみ	熱と圧力で再結晶
DSC		
融点 (℃)		
1回目の加熱	139.7	147.9
2回目の加熱	134.7	136.1
融解熱 (J/g) on, J/g		
1回目の加熱	211.2	245.8
2回目の加熱	182.5	188.8
引張り特性:		
応力, psi		
降伏	3930	4778
最大	6023	5117
破壊	5779	5102
モジュラス, kpsi		415.2
伸び (%)		
降伏	18	7
破壊	920	532
アイゾット衝撃 (ノッチ1インチ当たりのフィートポンド)	22.6	22.2
結晶度指数	0.446	0.612

実施例15

5"の内部直径と約70"の長さを有する、図2に示すのと同様な構造を有する反応槽に、Poly Hi, Inc. が製造したHoeschst Hostalen GUR 415 UHMWPEの4"×60"棒材を仕込んだ。この容器を密封して排気し、水を充填した後、1.5時間かけて250℃にまで加熱した。この温度を更に2時間維持することで、

GUR 415 UHMWPE棒材の寸法が3"×60"である以外は、実施例15の操作を次の実施例で用いた。各実施例における増強を行うための温度は250℃であった。上述した如く測定した、増強を行うための圧力および特性を以下の表に挙げる。

実施例	プレス (kpsi)	モジュラス (kpsi)	TS (Y) (kpsi)	TS (B) (kpsi)	クリープ (%)	IRCI	密度 (g/ml)
16	33	295	3.69	4.82	1.4	0.333	0.943
17	29	280	3.50	4.82		0.304	0.940
18	29	255	3.51	4.68		0.281	0.938
19	35	361	3.96	5.53	1.2	0.373	0.949
20	37	405	4.12	5.53	0.97	0.401	0.951
21	37	364	3.98	5.30		0.410	0.951
22	39	424	4.12	5.56	0.95	0.419	0.951

実施例16-22の生成物は各々それらのDSC融点曲線の中に2つのピークを示している。このような二頂特質により、実施例16-22は、このポリマーの高い方の分子量を有する画分が示す伸長した鎖形態と、このポリマーの低い方の分子量を有する画分が示す折り畳まれた鎖形態との複合体であることが示されている。実施例16-22の結果は更に、異なる重量および分子分布を示すポリエチレンを選択することによって組成物を変化させ得ることを示している。

補正書の写し(翻訳文)提出書(特許法第184条の8)

平成6年5月27日

特許庁長官 麻生 渡 殿

1. 特許出願の表示

PCT/US92/10005

2. 発明の名称

超高分子量のリニアポリエチレン、製品および製造方法

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国デラウェア州19898ウイルミントン・
マーケットストリート1007

名称 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー

4. 代理人 〒107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自転車会館

氏名 (6078)弁理士 小田島 平吉

電話 3585-2256 (ほか1名)

5. 補正書の提出年月日

1993年10月22日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の写し(翻訳文)

1通



なる。この開発に対する鍵はUHMWPEである、と言うのは、これは必要とされる衝撃強度を有しているばかりでなく不利な血液反応を開始させないからである。しかしながら現在のところ、これらの人工関節は、年をとった活動量が少ない人々に限定されている、と言うのは、このポリマーは、より若いより活動的な人がリクレーションまたは雇用期間中に生じ得る圧力下で変形する傾向を示すからである。この変形は、プラスチック製の凹側関節面と大腿に取り付けられている磨かれた金属球との間に必要とされている密な許容度が損失することの原因となる。このような劣化により、歩行のための力分配が乱され、これが今度は、一層の変形と摩擦が生じるのを速める。最終的に、痛みが増すことで外傷を伴う修復手術が必要となる。本発明の1つの目的は、変形抵抗性が改良されている、従って現在のポリエチレン製関節で現存している年齢制限のいくらかを取り除くUHMWPE人工関節を提供することにある。本発明はまた、他のUHMWPEを基とする人工装置、例えば特別な特性バランスが必要とされている、特に引張りモジュラスと変形抵抗性に關する特別なバランスが必要とされている、例えばひざなどの異形関節アセンブリなどでも機能を実現する。

発明の記述

本発明の目的は、粘り強い超高分子量のリニアポリエチレン(UHMWPE)組成物、並びにそれから得られる、例外的に低い変形と優れた引張り曲げ特性を示す成形品を提供することにある。

本発明のUHMWPE組成物は少なくとも400,000、好適には少なくとも1,000,000の分子量を有する。また、加圧下で加工することによって製造される本発明のUHMWPEは2つの結晶融点

特表平7-502290 (14)

「Kunststoffe German Plastics 77」(1987)の617-622頁に書かれている表題が「代替関節用超高分子量ポリエチレン」である論評の中でEyrer他は、UHMWPE製の関節代替物の使用寿命には限界があると指摘している。体外移植した250個以上の関節用カップおよび脛骨プラトーに対する損傷を分析した結果、特性プロファイルが変化していることが確認されており、彼らはこれを、酸化的連鎖分解の結果として生じる後結晶化によるものであると説明した。彼らは、結晶度を増大させる目的で、圧力をより高くすると共に温度をより高くしてポリエチレンの加工を最適にすることを提案した。このEyrer他の製品は、37℃で24時間1000psi(6.9N/mm²)で圧縮した時5%以上の変形(creep)を示す。

ヨーロッパ特許出願公開第0,373,800号(E. I. du Pont de Nemours and Company)には、この材料を一般的には支持表面として用いるに有効にする、特に人工関節用カップとして用いるに有効にする、ユニークな特性組み合わせを示す成形品の形態で、新規な超高分子量リニアポリエチレンが開示されている。この物品を製造する新規な方法も開示されている。しかしながら、この出願には、200-800MPaの圧力か或は280-320℃または340-355℃の温度を受けさせたUHMWPEで見いだされる特性は開示されていない。

医学分野における、最近数年間の中で最も注目すべき進展の1つは、人工関節、特に荷重支持関節が開発されたことである。身体障害者および時にはベッドに横たわっている老人が再び歩くことができるように

を有しており、これらの高い方は144℃(示差走査熱量計で測定して)であり、そして再熔融させた時の上記高い方の融点の低下は11℃以上であり、そして少なくとも約0.28、好適には少なくとも0.35の非外結晶度指数を示し、そしてこれらは、二頂分布の分子鎖折り畳み面間隔を構成している結晶形態によって特徴づけられ、ここで、上記面間隔の1つのグループは、非常に高度に伸びている分子鎖の一端が存在していることを反映して200nm(2000オングストローム)以上であり、そして他のグループは50nm(500オングストローム)未満である。

上記UHMWPE組成物の1つの態様が表す曲げモジュラスは1.7-3.45GPa(250-500kpsi)であり、降伏引張り応力は24-31MPa(3.5-4.5kpsi)であり、破断引張り応力は28-62MPa(4-9kpsi)であり、引張りモジュラスは1.7-4.8GPa(250-700kpsi)であり、伸びは200-500%であり、ノッチドアイソット衝撃抵抗力はノッチ1m当たり641-1335Nm(1インチ当たり12-25フィートポンド)であり、そして23℃の温度および50%の相対湿度で24時間後の7MPa(1kpsi)圧縮力における変形は1.4%未満である。この生成物は、下記の段階:

- (a) 分子量が少なくとも400,000、好適には少なくとも1,000,000、最も好適には少なくとも6,000,000のUHMWPEからミリング(milling)またはキャストイング(casting)などで物品を生じさせ、
- (b) この物品を、この物品に不活性な流体、好適には水で本質

的に満たされている圧力容器（例えばオートクレーブ）の中に入れ、この容器を少なくとも190℃、好適には200-260℃の温度にまで加熱し、通常更に流体を加えることで、この容器内の圧力を少なくとも200MPaにまで上昇させ、そしてこの温度と圧力を少なくとも0.5時間、好適には少なくとも1時間維持し、

(c) その後、圧力を少なくとも200MPa、好適には少なくとも300MPaに維持しながら、この成形品内に温度勾配が生じるのを本質的に避けるようなゆっくりとした冷却速度で、この温度を約160℃-170℃以下、好適には160℃以下、最も好適には140℃以下にまで降下させることによる冷却を行い、そして

(d) この物品が再熔融するのを防止するような様式で逐次的に、または同時に、約130℃以下、好適には120℃未満、最も好適には100℃未満の温度にまで冷却すると共にその圧力を約100kPaにまで下げる、

から本質的に成る方法で製造される。

別法として、段階(b)において、その物品、流体および反応槽を約200-230℃に加熱し、圧力をかけた後、この系をこの温度に保持しながら、ポリマーに結晶化熱をゆっくりと失わせて固化する。また、この温度が約200℃を越える場合、この加熱サイクルを行っている間の如何なる温度でも圧力をかけることができる。更に、その反応槽の外側でポリマーの予熱を行うことによってその圧力容器をより効率良く利用することも可能である、と言うのは、ポリエチレンは高い融解熱を有すると共に熱絶縁特性を示すことでその加熱は非常にゆっくりとした過程であるからである。このポリマーは、特にその温度が160℃以上の

cm (0.2インチ)、即ち厚さが少なくとも0.5 cm (0.2インチ)である物品を製造するとき明らかになる。このような物品で本発明の生成物を得るには一層、本発明の方法を用いてその温度勾配を制御する必要があることを見出した。

段階(d)において、その圧力を下げている間にそのポリマーの溶融が生じないことを確保するには、如何なる特別な圧力でもその融点未満の温度にまでそのポリマーを冷却しておくことが必要とされる、と言うのは、この圧力を下げるとその融点が低下するからである。

任意の第五段階として、その物品の表面を剥り落とす、即ち何らかの流体の影響を受けたポリマーが含まれている可能性がある外側の約2 mmを除去することを推奨する。

上述した方法の生成物は、優れた強度特性を示すと共に両直下の波形に抵抗力を示すことで、人工代替部品にとって優れた材料である。

人工代替物の分野における利用性に加えて、これらの生成物は、これらの生成物が有する特別な特性を必要としている他の用途でもまた有効であることが確かめられている。興味を持たれているのは成形品ばかりでなく、フィルムおよび繊維、並びにこの生成物の他の「川下」形態および未成形の顆粒形態もまた有効性を示すことが確認されるであろう。実施例5の生成物から生じさせたフィルムを実施例13で例示する。これらの実施例は単に説明的であり、本発明の生成物の他の成形および未成形形態も本発明の範囲内であることを意図している。従って、「物品(article)」は成形品と未成形品の両方を包含しているものと

する。

本発明の方法における「流体」は、工程条件に不活性でありそしてこ

場合好適には酸化を防止する不活性雰囲気中のオープン内で加熱される。このUHMWポリエチレン類は溶融したとき流動しないことから、それらが熱いうちに取り扱って、変形させることなくそれらをその予熱した圧力容器に移すことができる。

段階(c)では、そのポリマーが充分に結晶化するまでこれをその高圧下でゆっくりと冷却する必要がある。300MPaの圧力下で1,000,000以上の分子量を有するUHMWLEが示す結晶化温度は170-190℃の範囲である。特にその圧力容器の構造が原因でそのポリマーそれ自身の温度を測定する手段がない場合、このポリマーの温度がその容器温度よりも有意に高くないことを保証する目的で、この加圧した容器をゆっくりと冷却する必要がある。段階(c)ではまた、その物品内に強い温度勾配が生じるのを制限するか或は回避する様式で冷却することも非常に重要である。例えば、2.5 cm × 1.5 cm (1インチ × 6インチ)の棒材では、1時間当たり約10℃の冷却速度が通常必要である。1時間当たり10℃を越えない冷却速度が好適であるが、1時間当たり約35℃に及ぶ高い冷却速度を用いた時でも本発明の生成物が得られた。しかしながら、この後者の速度の場合、冷却を行っている間の温度勾配を制限する目的で、注意深い制御が必要とされる。急速冷却を行うと、本発明の物品が得られないであろう。本発明は、その冷却段階を行っている間の温度勾配が問題となる成形品、即ちその物品の断面寸法が少なくとも2.5 cm (1インチ) × 少なくとも2.5 cm (1インチ) (間断では通常少なくとも2.5 cm (1インチ) × 少なくとも5 cm (2インチ))である成形品を製造するに特に有効性を示す。特に、この段階および本発明の重要性は、最小寸法として0.5

の加工すべきUHMWポリマーに悪影響を与えないか或はそれに悪影響を与えないようにされている液体、蒸気または気体を意味している。本発明の生成物を製造している間気体状である流体を用いるのが有益であり得ることを見出した。特に、上述した方法における段階(a)では、商業的に入手可能なUHMWLEから生じさせた成形品を、例えばアルゴンなどの如き気体状流体が入っている圧力容器の中に入れる(段階(b))。アルゴンを用いる場合、このUHMWLE物品を薄ステンレス鋼で取り巻くか、或は米国特許第5,037,928号(Li他)およびPCT/US 89/05262(Li他)の中に記述されているのと同様の金属容器で取り巻くことによって、このポリマーの中にガスが浸透するのを防止すべきである。上述したように、このポリマーに悪影響を与えないか、或はそれに悪影響を与えないようにされているか、さもなければ二重条件下で不活性であることを条件として、アルゴンの代わりに他の気体状流体を使用することも可能である。

適切に保護したポリマー物品をそのガスが入っている圧力容器の中に入れた後、少なくとも200MPaの圧力をかけ、そしてこの容器を約6時間かけて約220℃にまで加熱する。その後、この圧力を200MPa以上に維持しながら、その温度を1時間当たり約10℃を越えない速度で約160℃にまで「傾斜(ramped)」降下させる。次に、この高圧を維持しながら、その温度を最大速度で50℃にまで「傾斜」降下させた後、その圧力を解放する。

本発明によりまた、分子量が少なくとも400,000、好適には少なくとも1,000,000であり、正常に折り畳まれている鎖結晶形態を有しており、そして炭素曲げモジュラスが1.0-2.1 GPa (15

0-300kpsi)であり、降伏引張り応力が24-30MPa (3.5-4.3kpsi)であり、破壊引張り応力が28-41MPa (4-6kpsi)であり、引張りモジュラスが1.0-2.1GPa (150-300kpsi)であり、ノッチドアイゾット衝撃抵抗力がノッチ1m当たり801-1335Nm (1インチ当たり15-25フットポンド)であり、破壊伸びが200-1400%であり、そして23℃の温度および50%の相対湿度で24時間後の7MPa (1kpsi)圧縮力における変形が少なくとも2%未満であり、そして赤外結晶度指数が少なくとも約0.35である、超高分子量のポリエチレンも提供する。このポリエチレンは、下記の段階:

(a) 分子量が400,000-1,000,000、好適には少なくとも1,000,000のUHMWPEからミリングまたはキャスティングなどで物品を生じさせ、

(b) 上記物品に、不活性雰囲気中、280-355℃、好適には320-355℃の温度を少なくとも0.5時間、好適には少なくとも3時間受けさせ、そして

(c) この物品を約130℃以下の温度にまで急速でない様式で冷却する、

を含む方法を用い、圧力をかけない熱処理で製造される。他の態様と同様、この冷却速度は、その成形品内に温度勾配が生じるのを本質的に避けるような速度である。このような圧力なし態様の生成物は、その冷却段階を行っている間の温度勾配が問題となる成形品、即ちその物品の断面寸法が少なくとも2.5cm (1インチ) × 少なくとも2.5cm (1インチ) (関節では通常少なくとも2.5cm (1インチ) × 少なくとも

も5cm (2インチ))である成形品を製造するに特に有効性を示す。特に、この段階および本発明の重要性は、最小寸法として0.5cm (0.2インチ)、即ち厚さが少なくとも0.5cm (0.2インチ)である物品を製造するとき明らかになる。

この加圧なしで熱的に加熱した生成物も折り畳まれた鎖形態にあることで、その出発材料に比べて改良された伸び、結晶度および耐衝撃性を示す。好適な態様が示す破壊伸びは約1400%に及ぶ(実施例11)。しかしながら、この折り畳まれた鎖を有する生成物は、本発明のその増強された加圧形態のUHMWPEに相当するものではない。

既に示したように、本発明の生成物が示す非常に重要な特性は変形抵抗力である。人工デバイス、例えばひざ、股関節、ひじ関節などでは、如何なる実質的な変形も破壊的であり、極めて高価な外科手術を行うことの利点を失わせる。いくつかの用途では、更に低い変形、より高い堅さ、より高い伸びと共に特に高い降伏引張り強度が必要とされている。本明細書の上に記述した4つの段階から成る加圧工程の段階(a)と(b)の間に、その出発UHMWPEを不活性雰囲気中、大気圧下で280-355℃、好適には320℃-355℃の温度に少なくとも0.5時間、好適には少なくとも3時間加熱する予備段階を挿入することによって、上記特性を示す生成物を得ることが可能であることを見出した。このポリマーをできるだけその分解温度に近い温度(その分解温度に到達させることなく)に加熱すべきである。この熱ポリマーの冷却はゆっくりであるべきである、と言うのは、例えば冷水に浸漬することなどで非常に急速な冷却を行うとその内部に空隙が生じるからである。溶融時に大きな体積変化(約30%)が生じることとポリエチレン

の熱伝導性が低いことが組み合わさって空隙が生じる。絶縁体の中に包んでこのポリマーの冷却を生じさせるのが便利である。この熱ポリエチレンを直接その熱い圧力容器に入れるか、或は最初に冷却を行った後、その標準的200℃にまで予熱してその圧力容器の中に入れてもよい。

また、本発明の上記折り畳まれた鎖を有する生成物にその加圧方法の段階(b)、(c)および(d)を受けさせることによって、このような増強された特性を達成することが可能である。

その折り畳まれた鎖を有する生成物から或は少なくとも400,000の分子量を有する通常のUHMWPEを用いて直ぐ上に記述した如く製造したポリエチレン生成物が示す曲げモジュラスは1.7-4.5GPa (250-650kpsi)であり、降伏引張り応力は24-37MPa (3.5-5.4kpsi)であり、破壊引張り応力は28-41MPa (4-6kpsi)であり、引張りモジュラスは1.7-4.8GPa (250-700kpsi)であり、ノッチドアイゾット衝撃抵抗力はノッチ1m当たり641-1335Nm (1インチ当たり12-25フットポンド)であり、破壊伸びは200-600%であり、23℃の温度および50%の相対湿度で24時間後の7MPa (1kpsi)圧縮力における変形は1.4%未満であり、そして赤外結晶度指数は少なくとも約0.28、好適には少なくとも0.35である。この生成物は更に、結晶融点が144℃以上であり、再溶融させた時の上記融点の低下が11℃以上であり、そして二頂分布の折り畳み面間隔を有しており、ここで、上記面間隔の1つのグループが200nm (2000オングストローム)以上であり、そして他のグループが50nm (500オングストローム)未満であることによって特徴づけられる。

本発明の生成物の好適な特定態様が示す引張りモジュラスは少なくとも2450MPa (350kpsi)であり、その変形値は0.6%未満である。

その出発UHMWPEを280-355℃にまで加熱する追加的予備段階もまた、上に記述した生成物よりも優れた特質を与えると考えられる。

他方、従来から知られているUHMWLEのIRCI値は0.3以上になることはほとんどない。

これらの実施例において、標準ASTM試験を用いてその特性の大部分を測定する。

これらの物理的測定の全てを一定湿度(50%の相対湿度)および温度(23℃)条件下で実施した。

以下に示す條節:

- ・ 潤滑用流体なしにサンプルを機械加工して成形品を生じさせる、
- ・ I型の引張り用棒材、
- ・ クロスヘッド速度=0.5cm(0.2")/分(引張りモジュラス)
5.0cm(2.0")/分(引張り応力および伸び)、

を伴うASTM D-638に従って、引張りモジュラス、最終的引張り強度、降伏強度および伸びを測定した。

以下に示す條節:

- ・ 潤滑用流体を用いることなくサンプルを機械加工して筒状体または立方体を生じさせる、
- ・ サンプルの大きさを1.3cm(0.5")×1.3cm(0.5")×1.3cm(0.5")にする、

を伴うASTM D-621に従って、変形(クリープ)に対する抵抗力を測定した。

以下に示す條節:

- ・ 潤滑用流体を用いることなくサンプルを機械加工して成形品を生じさせる、

実施例1

この実施例で用いる材料は、American Hoechst Hostalen 415 GUR超高分子量ポリエチレンである。これを、直径が7.6cm(3")であり長さが1.5m(5')以下の棒材形態で入手した。この材料をUHMWLEと呼ぶものとする。この分子量は4-6百万であった。

長さが1.2m(48")のステンレス鋼製目なしシリンダーまたはスリーブ12の中に、UHMWLEの片11を1個以上入れた。このステンレス鋼の厚さは0.3cm(1/8")であった。このシリンダーの底にステンレス鋼製キャップ13を溶接することによって、これらのシリンダーの底を閉じた。真空口15を含ませるように改良したキャップ14の上にそのシリンダーの上部を溶接することによってそれを部分的に閉じた。次に、真空ポンプを用いてこのシリンダーの排気を行った後、その入り口を閉めてそのUHMWLE片を完全に取り巻いている缶を生じさせることによってそれを密封した。次に、この密封したシリンダーを、これらのシリンダーを15個保持するに十分な大きさを有する封じ込め容器16の中に入れた。次に、この封じ込め容器16を、モリブデン加熱ユニット18が備わっている熱い均衡加圧(HIP)ユニット17の中に入れた。これらのシリンダーの温度を監視する目的で熱電対を加えた。

このHIP工程の基本的機能は、全ての表面に圧力を均一にかけながら充填物を均一に加熱することである。この場合に用いた加圧媒体はアルゴンであった。そのステンレス鋼缶を用いて、そのUHMWLEがそのアルゴンに接触するのを防止する。

- ・ 典型的な曲げ用棒材の大きさを0.3cm(0.125")厚×1.3cm(0.5")幅×12.7cm(5")長にする、
- ・ スパンまたはゲージを5.0cm(2.0")にする(スパン/深さ比が16/1であることによってこれを決定)、
- ・ クロスヘッド速度=0.13cm(0.05")/分(スパンを基準にして計算)、

を伴うASTM D-790に従って、曲げ特性を測定した。

以下に示す條節:

- ・ 潤滑用流体を用いることなくサンプルを機械加工して成形品を生じさせた、
- ・ A型またはノッチドアイゾット(IZOD)、
- ・ 試験片の大きさを1.3cm(0.5")×6.3cm(2.5")にする、
- ・ 頭頂の底部から向かい側までを1cm(0.4")にする
- ・ 3.2cm(1.25")の衝撃末端(棒材の末端からノッチの頭頂まで)、
- ・ このノッチは、22.5度の指定角度でなくてはならない、

を伴うASTM D-256に示されているノッチドアイゾット試験を用いて、衝撃抵抗力を測定した。

本発明の全ての態様において、UHMWLEからミリング、キャスティングなどで物品を生じさせる段階は、この方法の第一段階として(即ち加熱または予熱を行う前)か、或はこの方法の最終段階として(即ち冷却段階後)実施され得ると理解されるべきである。

下記の非制限的実施例を用いて本発明の説明を行う。

この工程条件は下記の通りであった:

1. 269.1MPa(39,000psi)にまで圧力をかける。
2. 220℃にまで加熱する。
3. 220℃および282.9MPa(41,000psi)の最小圧力で6時間保持する。
4. 1時間当たり10℃以下の速度で温度を160℃にまで傾斜降下させる。この間の圧力を282.9MPa(41,000psi)以上に維持する。
5. この圧力を282.9MPa(41,000psi)に維持しながら、最大速度で温度を50℃にまで傾斜降下させる。
6. 50℃未満で圧力を下げてこのサイクルを終了する。

その後、これらのスリーブからそのUHMWLE棒材を取り出して、物性試験用部品を加工した。この製造した材料が示す引張りモジュラス、曲げモジュラス、触点、密度および変形抵抗力は、その出発材料(対照A)よりもずっと高いことを待記する。

材料	DSC融点 (℃)	密度 (g/cc)	IRCI
対照A	137.0-140.7℃	.93-.94	0.24
実施例1	148.0-152.0℃	.947	≥0.45

特性	対照A	実施例1
引張り(ASTM D638)		
モジュラス, MPa (ksi)	1277 (185)	2174 (325)
破断応力, MPa (ksi)	31.1 (4500)	22.4 (4600)
降伏応力, MPa (ksi)	24.0 (3476)	28.2 (4082)
破断伸び, %	262	227

曲げ (ASTM D790)

モジュラス、MPa (kpsi)

1139 (165) 2008 (291)

変形 (クリープ) (ASTM D621)

荷重、MPa (psi)

500 3.45

1000 6.9

2000 13.8

(0.5)

(1.6)

(5.9)

(0.34)

(0.7)

(2.4)

これらの生成物が示す特有さに関する追加的証拠は、小角 (small angle) X線試験で得られるデータの中に見いだされる。本発明の材料に真に特徴的な、散乱角 (2シート) に対する、不鮮明な部分を除いた (desmeared) 強度 (P. W. Schmidt, Acta Cryst., 13, 480 (1960) および Acta Cryst., 19, 938 (1965) の方法を用いた) (1×(2シート) 方形化 (squared)) の小角X線散乱プロットは、480オングストローム (2シート=0.184度における) および4610オングストローム (2シート=0.192度における) の範囲内に、結晶の長面間隔 (crystal long-spacings) に関連した2つの異なる散乱ピークを有している。低角 (lower angle) に鋭角な回折ピークが存在していることは、伸長したポリマー鎖構造 (2000オングストローム以上の層厚を有する) の指示であり、一方より拡散している高角 (higher angle) ピークは、通常の折り畳まれた鎖を有するPEに特徴的な層厚に相当している。これは、本主題発明材料には2つの散乱ピーク (これらは、2000オングスト

この反応槽からその棒材を取り出し、そしてその表面を剥り落とした。この生成物、即ちその棒材の本質的に中心部から採取したサンプルは、154.5℃のDSC融点を示し、そしてそれを再加熱すると、140℃のDSC融点を示した。

ASTM D-621に従い23℃の温度および50%の相対湿度で24時間6.9MPa (1000psi) の圧縮圧力を受けさせた時にこの材料が示す変形は0.4%のみであった。

この生成物が示す他の特性は下記の通りであった：

- 曲げモジュラス - 1725MPa (250kpsi) 以上
- 引張りモジュラス - 2070MPa (300kpsi) 以上
- 引張り応力 (降伏) - 24.2MPa (3500psi) 以上
- 引張り応力 (破壊) - 27.6MPa (4000psi) 以上
- 伸び (破壊) - 500%未満。

これの赤外結晶度指数は0.5以上であった。

実施例2に記述した静水圧方法は、本発明の生成物を製造するに最も好ましい方法である。この方法は重要な利点を有している。圧力伝達流体である水は無毒であると共に安価である。水圧は全ての方向に等しくかかり、その結果として本質的に均一な生成物が得られる。これは、水圧をピストンまたはラムでかける従来技術で示されている方法に匹敵している。後者の場合、高い収縮性を示すポリマーはその熱が逃げる壁に沿って固化する傾向を示し、このことから、ピストンを避けて更にその圧力を均一にかけるのは困難である。その結果として得られるのは不均一な生成物である。

この方法で用いるには水が好適な液状流体であるが、気体に関して述

ブーム以上および以下の両方の層厚に相当している) が存在していることの明らかな証拠を与えている。比較として、以前に特許が与えられたLuplon他の、伸長した鎖を有するポリエチレンは、50から2000オングストロームの範囲内には検出され得る程の小角X線散乱の存在を全く示さないと報告されていた。この試験は、必然的に、本主題発明材料とLuplon他の材料とは形態学的に区別され得ることを実証している。

実施例2

この実施例で用いる材料は、Jet Plastics, Inc. から入手した超高分子重量ポリエチレンである。

寸法が15.2cm (6") × 2.86cm (1 1/8") の棒材21を、ステンレス鋼製の縦断面なし同軸反応槽23の空洞22の中に入れた。この空洞22の直径は3.4cm (1.35") であり長さは約23cm (9") であった。

圧縮空気で動力が供給されている高圧水流ポンプ25を用いて、入り口24の所で空洞22の中に水を供給した。同時に、この反応槽を取り巻いている電気ヒーター26を用いてこの反応槽を加熱した。

第一段階として、200MPaの静水圧下でこの棒材21を220℃の温度にまで加熱した。この温度を220℃に2時間維持しながらその圧力を300MPaにまで上昇させた。更に2時間かけてこの温度を209℃に低下させた後、4時間で約182℃にまで低下させた。最後に、1時間に渡りブロー27からの圧縮空気をその反応槽23に受けさせることによってその棒材を49℃にまで冷却した後、その圧力を解放した。

べたのと同じ基準でもって、他の液体もまた有効性を示すと理解されるべきである。従って、種々の水溶液に加えてメタノール、エタノール、グリセリン、グリコールなどが用いられ得る。

水溶液用として選択する塩は、その成形品の表面に所望の特性を与えるものであるもよい。

実施例3

第一段階における圧力を300MPaにする以外は実施例2と同様な様式でこの実験を実施した。この材料を300MPa下220℃で4時間維持した。8時間かけてこの温度を190℃にまで低下させた。その後、1時間で100℃にまで冷却した。

この棒材の両端の内側0.3cm (1/8") の所からサンプルを採取し、そしてこれらの融点は150.8℃と153.2℃であった。再加熱した時の融点はそれぞれ135.5℃と138℃であった。

この赤外結晶度指数は0.791であり、そしてASTM D-621に従って測定した時の変形は1%未満であった。これらの測定値は、その棒材の中心部から採取したサンプルに関して得られたものである。

実施例4

加熱/冷却サイクルを下記：

211℃および300MPaで加熱して1時間維持し；

300MPaで1時間かけて200℃に冷却し；

300MPaで5時間かけて180℃に冷却し (200→180℃の冷却速度は4℃/時)；そして

1時間3分かけて33℃に冷却する；

のように変化する以外は実施例2と同様な様式でまた、この実験を異

施した。

両末端の内側から得られる生成物は150℃で溶融し、そして再加熱すると135.5℃で溶融した。ASTM D-621に従って試験した時この生成物が示す変形は1%未満であった。その赤外結晶度指数は0.652であった。

実施例5

図2に示す、内部直径が4"で長さが22"の一般的構造を有する反応槽に、7.9cm (3 1/8") × 45.9cm (18 1/16") の UHMWPE 棒材 (American Hoescht 製、Hostalen GUR 415 ポリマーから作成) を仕込んだ。この容器を閉じて排気し、水を充填して23.2℃に加熱し、この時点で、水流ポンプを用いてその圧力を300MPaにまで上昇させた。この実験が終了するまでこの圧力を維持した。この反応槽を210から230℃に3時間保持し、1時間かけて200℃にまで冷却し、5時間かけて175℃にまで冷却し(5℃/時) した後、7 1/2時間かけて80℃にまで冷却した。

その得られる生成物である棒材はまだ同形状にあり、ほとんど全く焼結歪みを受けていなかった。その寸法は7.9cm (3 1/8") × 45.6cm (17 15/16") であった。この棒材の各末端から厚さが1.3cm (1/2") の末端片を切り取ると、均一な白色が現れた。これらの切断物に関してこの棒材の中心から採取したサンプルは、20℃/分で加熱した時152.9℃ (201J/g) と152.1℃ (207J/g) の融点を示した。それらを再加熱した時の融点は137.5℃であった。

この加熱冷却サイクルは下記の通りであった：

- 300MPa および210℃で1時間；
- 300MPa で1時間かけて210℃から200℃；
- 300MPa で6時間45分かけて200℃から178℃；そして
- 300MPa で2時間20分かけて178℃から23℃。

このポリエチレンは収縮し、その結果として、これの直径はその壁よりも小さかったが、このポリエチレンはその表面に粘着していた。無理やり剥がすと、その表面は極めて滑らかであった。

この技術は、滑らかさが極めて重要である複雑な表面、例えばびざおよび股関節用の医学人工物の如き支持表面またはモーター軸のための軸受け表面などを製造するとき重要である。機械切断したポリマー類は非常に細かいリッジを常に残している。

実施例7

内部直径が10.2cm (4") で長さが55.9cm (22") である図2の反応槽に、American Hoescht の Hostalen GUR 415 超高分子重ポリエチレンの7.6cm (3") × 45.7cm (18") 棒材と水を仕込んで、名目上690kPa (100psi) の圧力をかけた。この系を170℃から176℃に加熱し、その状態で1時間保持した後、この圧力を300MPaにまで上昇させた。この温度を179-174℃に3時間保持し、その間にこのポリエチレンが結晶化した。この反応槽を1.7時間で79℃にまで冷却した。

サンプルを2つ採取した、即ち1つはこの棒材の中心部から採取し、そしてもう1つをこの棒材の外側表面から1.3cm (1/2インチ) の所から採取した。DSCで測定した時の融点はそれぞれ150.9℃

この棒材の6インチ断片を鋸で切って、物性試験用の厚さが0.5cm (3/16") の成形品を生じさせ、注意深く研磨することによって、その総厚さを0.3cm (1/8") の厚さに及んで除去した。その得られるポリマーは下記の特性を示した：

アイゾット ノッチ1m当たり999Nm (1インチ当たり18.7フィートポンド)

曲げモジュラス 2062MPa (298.9kpsi)

引張り特性

降伏応力 28.9MPa (4190psi)

応力 (破壊) 37.5MPa (5430psi)

伸び (破壊) 280%

モジュラス 2610MPa (378.3kpsi)

変形 (1000psi 荷重における)

0.6%。

全てを室温で試験する。

結晶度指数 (IRCI) は0.528であった。

実施例6

この実施例では、極めて滑らかな表面を有する生成物を調製した。

UHMWポリエチレン製プラグに面を向けて、直径が約3.8cm (1 1/2") で厚さが0.64cm (1/4") の磨いた真鍮盤を160℃でプレスした。この組み合わせた物を圧力で冷却し、そして熱収縮性を示すTeflon FEP (商標) 管の中に密封した。この操作では、実施例5で用いた容器内の静水圧系の中でこのポリエチレンの変換を行った。

と150.4℃であり、それを再加熱した時の融点は136.6℃と137.3℃であった。従って、この融点降下はそれぞれ14.3℃と12.7℃であった。この赤外結晶度指数は0.5であった。

実施例8

この実施例は、温度勾配を制限するに最適な予防策を取ったならばその重要な冷却段階 (段階5) において1時間当たり34.5℃の如き速い速度でそのポリマーを冷却することが可能であることを示すものである。

Jet Plastics, Inc. 製 UHMW LPE の2.5cm (1インチ) 棒材を用いた。水が入っている圧力容器の中にこれを入れて、次の処理：

300MPa および220℃で2時間；

300MPa で50分かけて200℃にまで冷却；

300MPa で40分かけて177℃にまで冷却；

300MPa で1時間かけて35℃にまで冷却；

を受けさせた。

この棒材の末端から1.3cm (半インチ) の所で採取した試験サンプルと、その中心部から採取した試験サンプルは、153.8℃のDSC融点を示し、これを再加熱すると139.7℃のDSC融点を示した。

この材料にASTM D-621に従う23℃および50%の相対湿度で24時間1000psiの圧縮圧を受けさせた時の変形は0.5%であった。

実施例9

ポリマーを325℃に予熱することによって製造した、優れた増強UH

MWポリエチレン

UHMWポリエチレンの7.8cm (3-1/16") × 38.1cm (15") 棒材 (PolyHiが加工したHoechst GUR415) を、N₂雰囲気中325℃に6時間加熱した。この熱棒材を迅速に、212℃に予熱した圧力容器内に入れた。直ちにこの容器を密封し、水を用いて300MPaにまで加圧した。この冷却スケジュールは下記の通りであった：

- 65分かけて212℃から191℃、
- 63分かけて191℃から181℃、
- 2時間かけて181℃から175℃、
- 6時間26分かけて175℃から174℃、
- 3時間15分かけて174℃から45℃。

この棒材を切断して試験用サンプルを造り出した後、分析することで下記の結果が得られた：

延伸伸び (%)

	355	433
	315	400
アイゾット試験、ノッチ1m当たりのNm (1インチ当たりのフィートポンド)		
棒材の方向	棒材方向に対して垂直	
1324 (24.8)	1371 (25.1)	
1175 (22.0)	1335 (25.0)	

実施例10

UHMWPEに対する、熱処理、冷却、より低い温度への再加熱、および加圧再結晶化の順序の影響

実施例1と同じ型のUHMWPE棒材7.6cm × 38.1cm (3" × 15") をN₂下325℃で5時間加熱した後、室温にまでゆっくりと冷却した。これを再び225℃に加熱し、そして下記のスケジュールに従って、実施例9に記述した加圧再結晶化を行った：

- 241℃から191℃、300MPa、2時間15分
- 191℃から181℃、300MPa、2時間
- 181℃から171℃、300MPa、6時間。

この得られる生成物を機械加工して試験片を生じさせた後、分析することで下記の結果が得られた：

DSC

	棒材の中心部	棒材の縁から1cm
融点 (℃)		
1回目の加熱	149.3	149.1
2回目の加熱	134.3	135.2
ΔT	15	13.9

DSC (示差定熱量計)

	棒材の中心部	棒材の縁から1cm
融点 (℃)		
1回目の加熱	150.5	152.4
2回目の加熱	137.9	139.0
ΔT	12.6	13.4

融解熱

1回目の加熱	198.8 J/g
2回目の加熱	134.4 J/g

赤外線透過指数

(棒材の縁5mm内から切断したサンプル)

棒材の方向	0.613
棒材方向に対して垂直	0.633
曲げモジュラス、MPa (kpsi)	

2926 (424.0)

2664 (386.1)

変形 (クリープ) (1000 psi 荷重における%)

棒材の方向	0.4
棒材方向に対して垂直	0.6
密度 (g/mL)	

比熱容量	0.9595
赤外	0.957, 0.958

引張り特性：

	棒材の方向 (15.2cm (6") 試験棒材) (I型)	棒材方向に対して垂直 (6.35cm (2-1/2") 試験棒材) (V型)
応力、MPa (psi)		
降伏：	32.7 (4743)	31.2 (4516)
	32.8 (4758)	31.2 (4526)
最大：	32.7 (4743)	30.7 (5614)
	32.8 (4758)	34.5 (5005)
破壊：	30.3 (4396)	34.5 (5004)
	25.5 (3695)	34.8 (5040)
モジュラス、MPa (kpsi)		
	4217 (611.1)	3550 (520.3)
	4230 (613.0)	3546 (513.9)

融解熱

1回目の加熱	223.6 J/g	229.6 J/g
2回目の加熱	156.1 J/g	162.3 J/g

赤外線透過指数

棒材の方向	0.745
棒材方向に対して垂直	0.759

引張り特性：

応力、MPa (psi)		
降伏	32.5 (4706)	30.75 (4463)
破壊	37.0 (5362)	36.7 (5326)
モジュラス、MPa (kpsi)	4483 (649.7)	2789 (404.2)
伸び (%)		
降伏	4.7	4.5
破壊	330	335

 変形 (クリープ)
(6.9MPa (1000 psi) 荷重における%)

0.4
0.3

還流による予熱の効果

以下に記述するように、N₂の代わりに、還流している蒸気雰囲気中でこの実施例の予熱的加熱を達成することができる。

Krytox (商標) -143AZ (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware) の還流している蒸気 (333-335℃) の中で2時間40分、UHMWPE (American Hoechst, Hostalene GUR 415) の7.6cm (3") × 45.7cm (18") 棒材を加熱した。Krytox (商標) -143AZは、例外的に高い熱および酸化安定性を示す化学的に不活性な不燃性液体であ

るパーフルオロアルキルポリエーテルである。このような特性を示す他の液体の蒸気もまた適切であり得る。この系全体をガラス絶縁体で覆うことにより、ゆっくりした冷却を行うことを容易にし、そしてこの系を真空雰囲気中で保護した。その得られる生成物は、その出発材料に比較して改良された結晶度 (IRC1、0.27から0.47)、引張りモジュラス (1449MPa (210kpsi) から2070MPa (300kpsi))、および降伏引張り強度 (23.5MPa (3400) から26.5MPa (3850psi)) を示した。最も重要なことは、この生成物が示す破壊伸びが大きく上昇していることである (315% から893%)。

上述した材料を300MPa下で220℃から再結晶すると、優れた増強UHMWPE材料に期待される高い降伏引張り強度 (33.8MPa (4900psi)) と引張りモジュラス (3961MPa (574kpsi)) を示すと共に極めて高い破壊伸び (667%) を示す新規なポリエチレンが生じた。

曲げモジュラス, MPa (kpsi)	3011 (436.4)
	2975 (431.2)
	2993 (433.80) (平均)
密度	.9684
アイゾット衝撃	
(ノッチ1m当たりのNm (1インチ当たりのフィートポンド))	
	913 (17.1)
	849 (15.9)
	881 (16.5) (平均)

UHMW PEを加熱する時の時間の効果

Hoeschst Hostalen GUR 415の棒材形態から切り取った小型立方体 (1.9cm (3/4")) のUHMW PEを、Teflon (商標) フィルムの中に包み込み、ガラス棒に掛り付けて、Wood金属浴表面の下に押し込んだ。これらの立方体の1つの中に小型熱電対を挿入して322-329℃浴の中に沈めた時、このサンプルの中心部が321℃に到達するには12分間要した。各温度における時間 (この浴に入れた時間ではなく) を下記の如く記録する。これらのサンプルをその浴から取り出し、ガラス繊維絶縁体の中に包み込んで、ゆっくりした冷却が生じるようにし、そしてこれが80℃に到達するには1.5時間要した。結晶度指数を測定することによって変化の度合を測定した。

320-325℃ における時間サンプル (時:分)	結晶度指数 (IRによる)
加熱なし	.258
0:10	.261
0:20	.294
1:00	.330
4:00	.374

UHMW PEの熱処理 (大規模)

UHMWポリエチレン製の、直径が7.6cm (3") の45.7cm (18") 棒材 (Westlakeが加工したHoeschst Hostalen GUR 415, m. w. 4-6百万) を、真空下325℃で4時間加熱した (65B)。この棒材を切断して、処理を行わなかった同じ出発ポリマーの棒材と同様な試験片を生じさせた。試験を逐

実施例11

UHMW PEに対する加熱温度の効果

UHMWポリエチレンの立方体 (1.9cm (3/4")) (Westlakeが加工したHoeschst Hostalen GUR 415, m. w. 4-6百万) をTeflon (商標) フィルムで包み、N₂で空気から保護されている大型試験管の中に入れた。これらの立方体の1つの中心部に小型熱電対を挿入することで、これらのサンプルが試験温度に到達するに要する時間を測定した。このサンプルの上にガラスウールの詰物を置くことで、対流が生じるのを制御した。この試験管をWood金属浴で加熱した。この加熱処理が完了した後、これらのサンプルを絶縁体で覆うことにより、ゆっくりした冷却が生じるのを保証した。250℃の浴温度で、これらのサンプルが試験温度に到達するには45分要した。

各温度のサンプル時間 時:分	試験温度 ℃	結晶度指数 (IRによる)
4:00	250	0.232
20:00	250	0.244
4:00	293	0.264
:01	293	0.230
4:00*	320-325	0.374
1:00*	334-335	0.378
1:00*	340-342	0.391

* 以下のパラグラフの中に記述するように、Teflon (商標) フィルム内に包み込んだサンプルをWood金属の下に沈めることによって加熱。

次に実施した。

	未処理ポリマー	熱処理 より鋭角 (狭い曲線幅)	差 (%)
DSC			
融点 (℃)	339.7	337.5	
融解熱 (J/g)	154.6	197.5	+28
結晶度指数 (IR)	0.254	0.386	+50
引張り特性			
応力, MPa (psi)	23.3 (3380)	25.4 (3694)	
	23.8 (3456)	25.3 (3642)	
	23.6 (3418) (平均)	25.3 (3668) (平均)	+7.3
最大	37.0 (5361)	32.5 (4706)	
	33.6 (4864)	32.2 (4673)	
	33.3 (5113) (平均)	32.4 (4690) (平均)	
破壊	37.0 (5361)	32.5 (4705)	
	33.6 (4864)	32.2 (4673)	
	33.3 (5113) (平均)	32.35 (4689) (平均)	
破壊伸び (%)			
	330	490	
	300	500	
	315 (平均)	495 (平均)	+57
モジュラス, MPa (psi)	1438 (208.4)	1688 (244.6)	
	1452 (210.5)	1751 (253.7)	
	1446 (209.5) (平均)	1739 (249.1) (平均)	+19
曲げモジュラス, MPa (kpsi)			
	454.4 (124.4)	1045 (151.5)	
	946.0 (137.1)	1013 (146.8)	
	901.0 (130.7) (平均)	1029 (149.1) (平均)	+14
アイゾット衝撃 (ノッチ1m当たりのNm (1インチ当たりフィートポンド))			
	851 (15.93)	1066 (19.97)	
	1111 (20.81)	1231 (22.60)	
	981 (14.37) (平均)	1130.5 (21.37) (平均)	+16
変形 (クリープ) (6.9MPa (1000psi) 荷重における%)			
	1.8	1.6	-17
	1.7	1.3	

同様に、例えばN₂の不活性雰囲気中で、異なるUHMWポリエチレン(Himont 1900, m. w. 1,000,000)の7.6 cm (3") 直径棒材を加熱前処理した。この生成物が示す伸びと衝撃抵抗は非常に改良されていた。

	未処理ポリマー	熱処理	差(%)
DSC			
融解熱(J/g)	166.3	190.7	+15
結晶度指数(IR)	.284	.379	+33
引張り特性			
応力, MPa (psi)			
降伏	24.45 (3544)	25.7 (3721)	
25.5 (3702)		24.8 (3589)	
25.0 (3622 (平均))		25.7 (3655 (平均))	-0
最大	31.0 (7387)	35.2 (6343)	
49.6 (7190)		41.4 (5999)	
50.5 (7289 (平均))		43.3 (6272 (平均))	-14
破壊伸び(%)			
200		343	
216		293	
208 (平均)		218 (平均)	+53
降伏伸び(%)			
16.6		20	
20		16.6	
モジュラス, MPa (kpsi)	886 (128.4)	1469 (212.7)	
1492 (216.2)		1330 (192.7)	
1399 (202.7 (平均))		1359 (202.7 (平均))	0
アイゾット衝撃(ノッチ1m当たりのNm (1インチ当たりのフィートポンド))			
697 (51.05)		1295.5 (24.25)	
638 (46.94)		914 (17.12)	
667 (49.19 (平均))		1126 (21.09 (平均))	+65

より高い温度で4時間加熱した時の効果

UHMWPEサンプル棒材(45.7 cm (18") × 7.6 cm (3") 直径)。(Westlakeが加工したHoeschst Hostalen GUR 415)を、以下に示す温度で4時間、窒素下のオープン内で加熱した後、室温にまで冷却して試験を行った。

温度(°C)	結晶度指数	アイゾット (フィートポンド/ノッチ1インチ)				引張り特性	
		降伏 MPa (psi)	最大 MPa (psi)	伸び(b)	モジュラス MPa (psi)	伸び(b)	1
そのまゝ	0.26	982 (18.4)	23.5 (3400)	1449 (210)	315		
325	0.386	1212 (22.7)	23.5 (3700)	1725 (250)	195		
336	0.47	1164 (21.8)	24.9 (3900)	2070 (300)	893		
342	0.514	1105 (20.7)	28.3 (4100)	1656 (240)	1106		
349	0.570	897 (16.8)	29.0 (4200)	1725 (250)	1335		

これらの結果は、320℃以上の温度で4時間熱処理すると特性が著くべ程改良されることを示している。

実施例12

American Hoechst Hostalen GUR 415超高分子量ポリエチレンの、直径が7.6 cm (3") で長さが45.7 cm (18") の棒材(ロッド)を、オープンの中で加熱した後、大きな熱プレートの上で180℃に加熱した低分子量ポリエチレンの0.16 cm (1/16") シートの上にその熱棒材を転がすことによって、低分子量のポリエチレンでそれをカプセル封じした。このカプセル

封じした棒材の上に「Teflon」ポリテトラフルオロエチレンフィルムの介在シートを保持することで、その熱プレートに粘着するのを防止した。この棒材の末端も同様に密封した。この「Teflon」フィルムをそのカプセル封じした棒材の上に保持することで、その反応槽中で粘着が生じるのを防止した。

この棒材を窒素雰囲気下で225℃に加熱した後、225℃でその反応槽に移した。密封した後、この反応槽の圧力を300 MPaにすると、それによってこの温度が237℃に到達した。この反応槽を6.5時間180℃にまで冷却した後、この温度で1時間保持した。この温度を170℃にまで降下させ、この温度で3時間保持した後、ゆっくりと150℃にまで冷却し、これから後は急速冷却した。

この棒材を、コートしたまま切断して機械加工することにより、2個の試験片(AおよびB)を生じさせたが、これらは下記の結果を与えた:

	サンプル	
DSC	A	B
1回目の加熱:		
融点(°C)	149.1	153.7
融解熱(J/g)	219.8	209.5
2回目の加熱:		
融点(°C)	135.5	136.6
融解熱(J/g)	141.2	144.9
結晶度指数(IR)	0.566	0.567
引張り特性:		
応力, MPa (psi)		
降伏	28.6 (4149)	28.1 (4076)
最大	51.4 (7448)	56.15 (8138)
破壊	51.4 (7448)	51.15 (8138)
伸び(%)	323	346
モジュラス, MPa (kpsi)	2509 (363.6)	2472 (358.2)
クリーブ(%)	0.6	0.6
アイゾット衝撃 (ノッチ1m当たりのNm (1インチ当たりのフィートポンド))	849 (15.9)	844 (15.8)

実施例13

実施例5と同様に製造した増強された超高分子量ポリエチレンの14.6 cm (5.75") 断片を削り取って、それぞれ厚さが279 μm (11ミル)と127 μm (5ミル)のフィルム2枚(AおよびB)を生じさせた。下記の特性が得られた(1つのフィルムサンプルに対して5回試験を行った平均):

特表平7-502290 (23)

0.32 cm (1/8") 厚である、本明細書の上に記述した実施例1で用いた超高分子量ポリエチレンのサンプルを、大気圧下の熱プレート上で、ポリテトラフルオロエチレン製フィルムの間に置いて上側の温度を160℃にしそして下側の温度を270℃にすることで加熱した。

この溶融させたサンプルを迅速に室温の油圧プレスに移し、ここで、このサンプルに8トン(約1600MPa (約250,000psi))の圧力を受けさせた。最大圧力を達成するには1.6秒要した。この得られるポリマーの試験を行った。これが示す赤外結晶度指数は0.199であった。この融点は134.5℃であり、再加熱すると134.4℃であった。

実施例14

UHMWPEの棒材2本(45.7 cm (18") × 7.6 cm (3") 直径) (Westlakeが加工したHoeschst Hostalen GUR 415) を、335℃から345℃の強制N₂オープン内で4時間熱処理した。このオープンをやっとりと室温にまで冷却した。

この棒材の1本を圧力容器の中に入れ、220℃で2時間加熱した後、圧力伝達流体として水を用いて300MPaにまで加圧した。この温度を2時間かけて185℃にまで冷却し、続いて約174℃にまで冷却し、この温度で2時間保持し、5時間かけて150℃にまで冷却した後、90℃にまで急冷した。全ての冷却を300MPa圧力下で実施した。

両方の棒材から試験片を切り取って試験し、下記の結果が得られた:

引張り特性:	サンプル	
	A	B
応力, MPa (psi)		
降伏	20.9 (3035)	21.4 (3108)
最大	45.2 (6554)	28.2 (4082)
破壊	44.7 (6481)	28.2 (4083)
5%伸び	18.4 (2667)	10.7 (2705)
モジュラス, MPa (kpsi)	895 (129.7)	1143 (165.6)
破壊伸び (%)	470	237.6

これらの前取りったフィルムを輻出し枠内の中で140℃熱延伸した。その5ミルフィルムの1片を1つの方向に6倍延伸した(C)。その5ミルフィルムの2番目の片を両方向に3倍延伸した(D)。

引張り応力, MPa (psi)	サンプル	
	C	D
降伏	261 (37,819)	94.7 (13,720)
最大	290 (42,058)	134 (19,358)
破壊	320 (46,426)	131 (18,995)
引張りモジュラス, MPa (kpsi)	644 (93.3)	555 (94.5)
破壊伸び (%)	56	132.4
厚さ, μm (ミル)	66.0 (2.6)	40.6 (1.6)

対照

この実験では、米国特許第3,944,536号の実施例1の様式で生成物を製造した。

寸法が0.635 cm (1/4") × 0.635 cm (1/4") ×

DSC	熱のみ	
	熱のみ	熱と圧力で再結晶
融点 (°C)		
1回目の加熱	139.7	147.9
2回目の加熱	134.7	136.1
融解熱 (J/g)		
1回目の加熱	211.2	245.8
2回目の加熱	182.5	188.8
引張り特性:		
応力, MPa (psi)		
降伏	27.1 (3930)	28.2 (4778)
最大	35.5 (6023)	30.2 (5117)
破壊	34.1 (5779)	30.1 (5102)
モジュラス, MPa (kpsi)		2450 (415.2)
伸び (%)		
降伏	18	7
破壊	920	532
アイゾット断熱		
(ノッチ1m当たりのNm	1207 (22.6)	1165 (22.2)
(1インチ当たりのフィートポンド))		
結晶度指数	0.446	0.812

実施例15

13 cm (5") の内部直径と約1.8 m (70") の長さを有する、図2に示すのと同様な構造を有する反応槽に、Poly Hi, Inc. が製造したHoechst Hostalen GUR 415 UHMWPEの10.2 cm (4") × 15.2 cm (60") 棒材を仕込んだ。この容器を密封して排気し、水を充填した後、1.5時間かけて250

℃にまで加熱した。この温度を更に2時間維持することで、このUHMWPE棒材が均一に加熱されそして有意な温度勾配が存在しないことを保証した。次に、この圧力を228MPa (33,000psi) にまで上昇させた。この温度をこの実験を通して維持した。1時間後、この温度を3時間かけて175℃にまで傾斜降下させた(約25℃/時の冷却速度)。175℃の温度を1時間維持した後、この反応槽を2時間かけて75℃にまで冷却した。次に、この圧力を解放し、そしてこのオートクレーブからその棒材を取り出した。

評価を行う目的で、この棒材から長さが30.5 cm (12") のものを切り取った。この棒材の中心部から採取したサンプルを用いてDSC分析を行った。この融点曲線は2つのピークを示しており、その1つは139℃であり1つは148℃であり、そしてその高い方のピークの方が大きかった。このサンプルを冷却して再加熱すると、135℃に単一の溶融ピークが観察された。この棒材の中心部から採取したサンプルの密度は0.946 g/mLであり、その結晶度指数(IRC I)は0.354であった。ASTMのI型引張り用試験片をその棒材から調製して、下記の試験結果が得られた:

モジュラス, MPa (kpsi)	2270 (329)
引張り応力、降伏, MPa (kpsi)	26.15 (3.79)
引張り応力、破壊, MPa (kpsi)	34.1 (4.94)
伸び (%)	334

1.3 cm (0.5") 立方体形状のクリープ用試験片もまたその棒材の中心部から調製した。6.9 MPa (1000psi) の荷重下で観察された変形は1.4%であった。

実施例16-22

実施例16、18および21ではHoechst Hostalen GUR 415 UHMWPE棒材の寸法が7.6 cm (3") × 15.2 cm (6") である以外は、実施例15の操作を次の実施例で用いた。各実施例における増強を行うための温度は250℃であった。上述した如く測定した、増強を行うための圧力および特性を以下の表に挙げる。

実施例	プレス MPa (kpsi)	モジュラス MPa (kpsi)	T ₅ (T) MPa (kpsi)	T ₅ (B) MPa (kpsi)	クリープ (%)	INCI	密度 (g/ml)
16	228 (33)	2036 (295)	25.5 (3.69)	33.3 (4.82)	1.4	0.333	0.943
17	200 (29)	1952 (280)	24.15 (3.50)	33.3 (4.82)		0.504	0.940
18	200 (29)	1760 (255)	24.2 (3.52)	32.3 (4.68)		0.261	0.938
19	243.5 (35)	2491 (361)	27.3 (3.96)	38.2 (5.53)	1.2	0.373	0.940
20	255 (37)	2795 (405)	28.4 (4.12)	38.2 (5.53)	0.97	0.401	0.951
21	255 (37)	2512 (364)	27.5 (3.98)	36.6 (5.30)		0.410	0.951
22	269 (39)	2926 (424)	28.4 (4.12)	38.4 (5.56)	0.95	0.419	0.951

実施例16-22の生成物は各々それらのDSC融点曲線の中に2つのピークを示している。このような二頂特質により、実施例16-22は、このポリマーの高い方の分子量を有する画分が示す伸長した鎖形態と、このポリマーの低い方の分子量を有する画分が示す折り畳まれた鎖形態との複合体であることが示されている。実施例16-22の結果は更に、異なる重量および分子分布を示すポリエチレンを選択することによって組成物を変化させ得ることを示している。

psi) であり、降伏引張り応力が24-31MPa (3.5-4.5 kpsi) であり、破壊引張り応力が28-62MPa (4-9 kpsi) であり、引張りモジュラスが1.7-4.8 GPa (250-700 kpsi) であり、破壊伸びが200-500%であり、そしてノッチドアイゾット衝撃抵抗力がノッチ1m当たり641-1335Nm (1インチ当たり12-25フィートポンド) である、請求の範囲1のポリエチレン。

4. 請求の範囲1のポリエチレンから本質的に成る物品。
5. その寸法が少なくとも2.5 cm (1インチ) × 少なくとも2.5 cm (1インチ) である請求の範囲1の物品。
6. その最小寸法が少なくとも0.5 cm (0.2インチ) である請求の範囲1の物品。
7. 下記の段階:

- (a) 分子量が少なくとも400,000の超高分子量リニアポリエチレンの物品を生じさせ、
- (b) 上記物品を流体に、少なくとも200MPaの圧力下190-300℃の温度で少なくとも0.5時間服従させ、
- (c) この圧力を少なくとも200MPaに維持しながら、この成形品内に温度勾配が生じるのを本質的に避けるような温度低下速度で、この温度を約160℃-170℃以下にまで降下させ、そして
- (d) 上記物品が再溶融するのを防止するような様式で約130℃以下の温度まで冷却しそしてその圧力を約100 kPaにまで下げる、

1. 少なくとも400,000の分子量を有しており、144℃以上の単一結晶融点を有しており、再加熱した時の上記融点の低下が11℃以上であり、少なくとも約0.45の赤外結晶度指数を示し、350 nm (3500オングストローム) 以上の折り畳み分子鎖長を有しており、曲げモジュラスが1.7-3.45 GPa (250-500 kpsi) であり、降伏引張り応力が24-31MPa (3.5-4.5 kpsi) であり、破壊引張り応力が28-62MPa (4-9 kpsi) であり、引張りモジュラスが2.1-4.8 GPa (300-700 kpsi) であり、破壊伸びが200-500%であり、そしてノッチドアイゾット衝撃抵抗力がノッチ1m当たり641-1335Nm (1インチ当たり12-25フィートポンド) である、改良された超高分子量のリニアポリエチレンにおいて、その改良が、このポリエチレンが2つの結晶融点を有しており、これらの高い方が144℃以上であり、再溶融させた時の上記高い方の融点の低下が11℃以上であり、少なくとも約0.28の赤外結晶度を示し、そして二頂分布の分子鎖折り畳み面間隔を構成している結晶形態を有しており、ここで、上記面間隔の1つのグループは200から800 nm (2,000から8,000オングストローム) であり、そしてもう1つのグループは5から50 nm (50から500オングストローム) であり、そして23℃の温度および50%の相対湿度で24時間後の7MPa (1 kpsi) 圧縮力における変形が1.4%未満であることを特徴とする、超高分子量のリニアポリエチレン。

2. 表す曲げモジュラスが1.7-3.45 GPa (250-500 k

から本質的に成る、超高分子量のポリエチレンを製造する改良方法において、この改良が、段階(b)において、該物品を約200から280 MPa下の流体に服従させ、そして段階(c)において、該圧力を約200MPaから280MPaの範囲に維持することを経験する方法。

8. 段階(a)を段階(d)の後に実施する請求の範囲7の方法。

9. 上記流体が水である請求の範囲7の方法。

11. 段階(b)における上記温度が200-260℃である請求の範囲7の方法。

12. 段階(d)における該温度と圧力を少なくとも1時間維持する請求の範囲7の方法。

国際調査報告

PCT/US 92/10005

国際調査報告

US 9210005
SA 67429

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (In general, classification codes apply, but see 101)		
According to International Patent Classification (IPC) or 31 (b) (1) (i) (ii) Classification and IPC		
Int. Cl. 5	A61F2/32;	A61L27/00; C08L23/06
B. PRIORITY CLAIMS		
Classification System		
Int. Cl. 5	A61F ;	A61L ; C08L
D. DOCUMENTS REFERRED TO BY RELEVANT		
Category	Character of Document, if with indication, when appropriate, of the relevant patent	Referred to (Date)
X	EP, A, 0 373 800 (E. I. DU PONT DE NEMOURS) 20 June 1990 see page 4, line 56 - page 5, line 16; claims 1-59; example 1	1-39
X	EP, A, 0 290 141 (MITSUI PETROCHEMICAL) 9 November 1988 see page 5, line 6 - line 31; figures 1-5	1
A	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER PHYSICS EDITION vol. 7, 1969, NEW YORK US pages 2051 - 2059 DAVIDSON & WUNDERLICH 'Extended-chain crystals. II. Crystallization of polyethylene under elevated pressure.' see page 2052, line 32 - line 38	1
<p>* Special inspection of cited documents: (1)</p> <p>"a" Document affecting the present state of the art which is not referred to in the present document</p> <p>"b" Document not published by or for the International Filing Date</p> <p>"c" Document which may have been previously published in which is cited in the present document (1) of member states or other special cases (2) of member states</p> <p>"d" Document not published by or for the International Filing Date but later than the priority date of the present document</p> <p>"e" Document published after the International Filing Date or priority date and not in the present document but which is referred to in the present document and which is not referred to in the present document</p> <p>"f" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"g" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"h" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"i" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"j" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"k" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"l" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"m" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"n" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"o" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"p" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"q" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"r" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"s" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"t" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"u" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"v" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"w" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"x" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"y" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p> <p>"z" Document of particular importance to the present document which is referred to in the present document</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Annual Conference of the International Search	Date of Making of the International Search Report	
24 MARCH 1993	14.05.93	
International Searching Authority	Signature of Authorised Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE	R. E. Gooyerts	

Form PCT/DA/101 (Form dated January 1988)

This report lists the patent family members referred to in the present document cited in the above-mentioned international search report.
The members are not contained in the European Patent Office EPO file as
The European Patent Office is not responsible for those publications which are merely given for the purpose of information. 24/03/93

Patent document referred to in search report	Publication date	Patent family number(s)	Publication date
EP-A-0373800	20-06-90	CA-A- 2004454	02-06-90
		EP-A- 0446300	18-09-91
		JP-T- 4502028	09-04-92
		WO-A- 9006139	14-06-90
EP-A-0290141	09-11-88	JP-A- 63275708	14-11-88
		JP-A- 63275709	14-11-88
		JP-A- 63275710	14-11-88
		JP-A- 63275711	14-11-88
		AU-B- 618257	19-12-91
		US-A- 5115067	19-05-92

For more details about this report, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/92